



**Ricardo Carvalho Raposo**

Licenciado em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

**Avaliação do impacto da  
implementação do controlo *art-ICA* na  
Estação de Tratamento de Águas  
Residuais de Chelas**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Prof. Adrian M. Oehmen, FCT-UNL

Co-orientador: Eng. Pedro Póvoa, Águas de Portugal

Júri:

Presidente: Dr. Mário Fernando José Eusébio

Arguente: Dr. Ricardo Marçalo da Silva Marques



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**setembro 2016**



**Ricardo Carvalho Raposo**

Licenciado em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

**Avaliação do impacto da  
implementação do controlo *art-ICA* na  
Estação de Tratamento de Águas  
Residuais de Chelas**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Prof. Adrian M. Oehmen, FCT-UNL

Co-orientador: Eng. Pedro Póvoa, Águas de Portugal

Júri:

Presidente: Dr. Mário Fernando José Eusébio

Arguente: Dr. Ricardo Marçalo da Silva Marques

**setembro 2016**

**Avaliação do impacto da implementação do controlo *art-ICA* na Estação de Tratamento de Águas Residuais de Chelas**

Copyright Ricardo Carvalho Raposo, FCT/UNL, UNL

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

## Agradecimentos

Gostaria de agradecer em primeiro lugar aos meus orientadores, Professor Adrian Oehmen e Engenheiro Pedro Póvoa por se mostrarem sempre disponíveis em todo o apoio que necessitei ao longo deste estudo, que mostrou ser o meu primeiro contacto com o mundo laboral e todas as vicissitudes a ele associadas.

À Universidade Nova de Lisboa e à Faculdade de Ciências e Tecnologia que me proporcionaram todas as ferramentas para crescer como pessoa e como profissional.

Agradeço ainda a todas as pessoas envolvidas neste projeto por me terem ajudado sempre que possível nas várias tarefas a realizar, fornecendo as ferramentas necessárias.

Ao grupo da ETAR de Chelas que sempre se mostrou disponível para me apoiar e transmitir conhecimento, em especial à Engenheira Isabel Bronze que sempre se mostrou disponível para esclarecer dúvidas e me proporcionou um conhecimento detalhado do funcionamento de uma ETAR.

À minha família pelo apoio emocional e financeiro que me permitiu percorrer este longo caminho. Também pelos princípios e valores que me incutiram fazendo de mim a pessoa que sou hoje.

Por fim, a todas as novas amizades criadas ao longo deste percurso e a todos os meus velhos amigos, claro, que sempre me apoiaram, aconselharam e animaram, mesmo quando as coisas pareciam não estar no melhor caminho.

A todos, um muito obrigado!



## Resumo

Apesar dos progressos feitos nos últimos anos para melhorar o desempenho das Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETARs), muitas delas não operam nas condições ótimas pretendidas. Dessa forma, o desenvolvimento de novas soluções que permitam melhorar o desempenho das ETARs a nível de remoção biológica de nutrientes estão a ser foco de estudo. Os controladores *art-ICA* apresentam-se como uma solução inovadora, que, quando aplicada em ETARs, permite melhorar a qualidade do efluente de descarga e reduzir os custos associados ao tratamento biológico. Neste estudo, é abordada a influência destes controladores no que respeita às emissões de óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) e à remoção de nutrientes das águas residuais. Desta forma, foi realizada uma monitorização em contínuo onde se registaram as emissões deste gás com elevado potencial de aquecimento global. Esta monitorização foi realizada nos reatores do tratamento biológico da ETAR (anóxico e aeróbio), associada a um processo de amostragem que permitiu validar a influência dos controladores *art-ICA* nesta estação.

A ETAR de Chelas é uma ETAR que serve uma população de 211000 habitantes equivalentes e com um influente predominantemente de cariz doméstico.

Os resultados do estudo evidenciam que a instalação dos controladores *art-ICA*, associada ao caudal de recirculação de nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ) e ao volume de extração de lamas, permitiu melhorar a qualidade do efluente final refletindo-se em melhorias no desempenho desta ETAR.





## Abstract

Despite the progress made in last years to improve the performance of Wastewater Treatment Plants (WWTPs), a large amount of them are still being operated below optimum achievable performance. Thus, the development of new solutions that allow to improve the biological nutrient removal in WWTPs are being studied. *Art-ICA* controllers are a novel solution that when applied in WWTPs lead to a better quality of WWTPs effluent and are able to reduce the energy costs associated to the biological treatment. In this study, it is evaluated the impact caused by this controllers with regard to nitrous oxide ( $\text{N}_2\text{O}$ ) emissions and the nutrient removal from wastewater. So, it has been done a monitoring to the emissions of this gas with a great global warming potential. This monitoring was placed in the biological reactors (anoxic and aerobic) of the WWTP, combined with a sampling process that allows to validate the influence of *art-ICA* controllers in this treatment plant.

Chelas WWTP has a 211000 population equivalent with an influent predominantly domestic nature.

In this study, the results achieved show that the installation of *art-ICA* controllers related to the nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) recirculation flow and sludge extraction volume were able to improve the quality of the final effluent, resulting in a better performance on this WWTP.



# Índice

Agradecimentos .....	III
Resumo .....	V
Abstract .....	VII
Índice de figuras .....	XI
Índice de tabelas .....	XV
Lista de abreviaturas.....	XVII
<b>1. Introdução .....</b>	<b>1</b>
1.1 Pré-tratamento.....	2
1.2 Tratamento primário.....	3
1.3 Tratamento biológico .....	4
1.3.1 Metabolismo microbiano .....	6
1.3.2 Remoção de compostos de azoto .....	7
1.3.3 Remoção biológica de fósforo.....	13
1.4 Tratamento terciário .....	14
1.5 Tratamento de lamas .....	15
1.6 Objetivos .....	16
<b>2. Estação de Tratamento de Águas Residuais de Chelas .....</b>	<b>17</b>
2.1 Pré-tratamento.....	17
2.2 Tratamento primário.....	19
2.3 Tratamento biológico .....	20
2.4 Tratamento terciário .....	22
2.5 Tratamento de lamas .....	22
<b>3. Aplicação do controlador <i>artica4nr</i> .....</b>	<b>25</b>
3.1 Instalação do controlador na ETAR de Chelas.....	27
<b>4. Materiais e métodos .....</b>	<b>31</b>
4.1 Calibração de sensores para medição de emissões de N <sub>2</sub> O.....	31
4.1.1 Sensor de N <sub>2</sub> O gasoso .....	31
4.1.2 Sensor de N <sub>2</sub> O líquido .....	32
4.2 Medição e cálculo de emissões de N <sub>2</sub> O .....	33
4.3 Recolha e análises químicas de amostras .....	36
<b>5. Resultados e discussão .....</b>	<b>37</b>
5.1 Calibração dos sensores de N <sub>2</sub> O líquido e gasoso (Campanha – junho/julho 2016) ..	37
5.1.1 Sensor de N <sub>2</sub> O gasoso .....	37
5.1.2 Sensor de N <sub>2</sub> O líquido .....	39
5.2 Emissões de N <sub>2</sub> O (Campanha – junho/julho 2016) .....	40

5.2.1	Reator aeróbio linha 2.....	41
5.2.2	Reator anóxico linha 2.....	47
5.2.3	Reator anóxico linha 1.....	51
5.2.4	Reator aeróbio linha 1.....	54
5.3	Avaliação do desempenho do <i>art-ICA</i> na qualidade do efluente .....	57
5.3.1	Campanha junho/julho de 2016: estudo da remoção de nutrientes.....	57
5.4	Remoção de fósforo .....	66
5.5	Desempenho das sondas responsáveis ao controlo efetuado pelo <i>art-ICA</i> .....	68
5.6	Conclusões e recomendações para estudos futuros .....	70
<b>6.</b>	<b>Referências .....</b>	<b>73</b>
<b>7.</b>	<b>Anexo I – Concentrações de <math>\text{NH}_4^+</math> e <math>\text{NO}_3^-</math> no tratamento biológico.....</b>	<b>77</b>

## Índice de figuras

Figura 1.1 - Esquema representativo do percurso das águas residuais dentro de uma ETAR. Fonte: "Wastewater Testing - Hach" .....	2
Figura 1.2 – Esquema representativo das reações de nitrificação e desnitrificação.....	7
Figura 2.1 – Zona de chegada do influente à ETAR de Chelas. a) Local de entrada do influente; b) Grelha de crivagem; c) Garra para retirar sólidos acumulados.....	17
Figura 2.2 - a) Tamisadores presentes na ETAR de Chelas; b) Boca de descarga dos tamisadores para o contentor de gradados. ....	18
Figura 2.3 - Fotografias do desarenador de ETAR de Chelas e contentores de resíduos. a) Desarenador com visível agitação à superfície devido ao arejamento; b) Contentor de areias; c) Contentor de flutuantes. ....	18
Figura 2.4 - Decantador primário descoberto e vazio devido a manutenção. ....	19
Figura 2.5 - Galerias subterrâneas onde estão colocados os reatores biológicos. a) zona do reator anóxico; b) zona do reator aeróbio. ....	20
Figura 2.6 – Zona de decantação secundária na ETAR de Chelas. a) Decantador secundário com a ponte parada (visível na lama de recirculação com um aspeto sólido (1); b) Zona final do decantador onde estão acumuladas as lamas raspadas ao longo do decantador; c) Decantador vazio por motivos de manutenção; d) Decantador com água de aspeto límpido como consequência de concentração lamas equilibrada e caleira de sobrenadante que segue para o tratamento terciário sem lama (2). ....	21
Figura 2.7 – Tratamento Terciário da ETAR de Chelas a) Passagem do efluente do Tratamento Secundário pelos filtros de areias; b) Efluente final. ....	22
Figura 2.8 - Silos de armazenamento de lamas digeridas com tanques de armazenamento de biogás em plano de fundo. ....	23
Figura 3.1 - Gráfico representativo da variação de concentração de $\text{NH}_4\text{-N}$ e OD por atuação do controlo no ajuste de caudal de arejamento. A azul encontram-se os dados referentes a um constante arejamento e a laranja com variação deste mesmo arejamento. Fonte: " <i>artICA4nr   Replication of the art-ICA controllers</i> ". ....	26
Figura 3.2 - Comparação entre o período antes (pontos a preto) e após (pontos a branco) a aplicação dos controladores <i>art-ICA</i> na ETAR de Mekolalde. Fonte: " <i>artICA4nr   Replication of the art-ICA controllers</i> ". ....	26
Figura 4.1 - Sistema de calibração do sensor de $\text{N}_2\text{O}$ gasoso colocado em banho de refrigeração. ....	32
Figura 4.2 - Sistema de monitorização das emissões de $\text{N}_2\text{O}$ . a) Amperímetro de recolha de dados transmitidos pelas sondas; b) Sondas de gás e líquido fora dos reatores biológicos; c) Sistema de campânula e respetivas sondas. ....	34
Figura 4.3 - Campânula colocada no reator anóxico com tubo para extrair o ar no topo da campânula. ....	35
Figura 5.1 - Ilustração representativa do tratamento biológico na ETAR de Chelas. Em novembro de 2015 foi iniciada a recirculação de nitratos em ambas as linhas, permitindo assim a ocorrência da reação de desnitrificação. Em janeiro de 2016 foi instalado o controlo <i>art-ICA</i> na linha 2 de forma a controlar automaticamente o caudal de recirculação de nitratos. Mais tarde, foi instalado o controlo do volume de lamas a extrair, estando os dois a funcionar no período da campanha efetuada em junho/julho 2016. ....	37
Figura 5.2 - Variação exponencial do sinal do sensor para três diferentes misturas de $\text{N}_2\text{O}$ gasoso (0ppmv, 25ppmv, 200ppmv), como função da temperatura numa gama de 10-30 °C.....	38
Figura 5.3 - Valores medidos (símbolos em aberto) e previstos (símbolos fechados) para as concentrações de 0, 25 e 200 ppmv.....	38
Figura 5.4 – Representação gráfica da calibração do sensor de medição de $\text{N}_2\text{O}$ líquido a três concentrações diferentes (0 Nmg/L $\text{N}_2\text{O}$ ; 0.75 Nmg/L $\text{N}_2\text{O}$ ; 1.50 Nmg/L $\text{N}_2\text{O}$ ) e a uma temperatura de 20°C. ....	39
Figura 5.5 – Esquema simplificado do tratamento biológico da ETAR de Chelas. ....	40
Figura 5.6 – Representação das emissões de $\text{N}_2\text{O}$ e de temperatura durante o período de monitorização $\alpha$ no reator aeróbio da linha 2, pelo sensor de $\text{N}_2\text{O}$ gasoso. ....	41
Figura 5.7 - Representação da concentração de $\text{N}_2\text{O}$ e de temperatura durante o período de monitorização $\alpha$ no reator aeróbio da linha 2, pelo sensor de $\text{N}_2\text{O}$ líquido. ....	42

Figura 5.8 - Representação das emissões de $N_2O$ e de concentração de OD durante o período de monitorização <i>a</i> no reator aeróbio da linha 2. As emissões de $N_2O$ correspondem às medidas pelo sensor gasoso enquanto que as concentrações de oxigénio dissolvido correspondem às registadas pelas sondas pertencentes ao controlo <i>art-ICA</i> .	43
Figura 5.9 - Representação da concentração de $N_2O$ na fase líquida do reator aeróbio da linha 2 e das concentrações de $NH_4^+$ e $NO_3^-$ resultantes do processo de amostragem durante o período <i>a</i> .	44
Figura 5.10 - Representação das emissões de $N_2O$ e de temperatura durante o período de monitorização em novembro de 2015 no reator aeróbio da linha 2, pelo sensor de $N_2O$ gasoso.	45
Figura 5.11 - Representação das emissões de $N_2O$ e de concentração de OD durante o período de monitorização novembro de 2015 no reator aeróbio da linha 2. As emissões de $N_2O$ correspondem às medidas pelo sensor gasoso enquanto que as concentrações de oxigénio dissolvido correspondem às registadas pelas sondas da ETAR.	46
Figura 5.12 - Representação das emissões de $N_2O$ e de temperatura durante o período de monitorização <i>b</i> no reator anóxico da linha 2, pelo sensor de $N_2O$ gasoso.	48
Figura 5.13 - Representação da concentração de $N_2O$ e da temperatura durante o período de monitorização <i>b</i> no reator anóxico da linha 2, pelo sensor de $N_2O$ líquido.	49
Figura 5.14 - Representação da concentração de $N_2O$ na fase líquida do reator anóxico da linha 2 e das concentrações de $NH_4^+$ e $NO_3^-$ resultantes do processo de amostragem durante o período <i>b</i> .	50
Figura 5.15 - Representação das emissões de $N_2O$ e de temperatura durante o período de monitorização <i>c</i> no reator anóxico da linha 1, pelo sensor de $N_2O$ gasoso.	52
Figura 5.16 - Representação da concentração de $N_2O$ e da temperatura durante o período de monitorização <i>c</i> no reator anóxico da linha 1, pelo sensor de $N_2O$ líquido.	53
Figura 5.17 - Representação da concentração de $N_2O$ na fase líquida do reator anóxico da linha 1 e das concentrações de $NH_4^+$ e $NO_3^-$ resultantes do processo de amostragem durante o período <i>c</i> .	53
Figura 5.18 - Representação das emissões de $N_2O$ e de temperatura durante o período de monitorização <i>d</i> no reator aeróbio da linha 1, pelo sensor de $N_2O$ gasoso.	54
Figura 5.19 - Representação da concentração de $N_2O$ e de temperatura durante o período de monitorização <i>d</i> no reator aeróbio da linha 1, pelo sensor de $N_2O$ líquido.	55
Figura 5.20 - Representação das emissões de $N_2O$ e de concentração de OD durante o período de monitorização <i>d</i> no reator aeróbio da linha 1. As emissões de $N_2O$ correspondem às medidas pelo sensor gasoso enquanto que as concentrações de oxigénio dissolvido correspondem às registadas pelas sondas pertencentes ao controlo <i>art-ICA</i> .	56
Figura 5.21 - Representação da concentração de $N_2O$ na fase líquida do reator aeróbio da linha 1 e das concentrações de $NH_4^+$ e $NO_3^-$ resultantes do processo de amostragem durante o período <i>d</i> .	56
Figura 5.22 - Representação da concentração de amónia no influente e amónia no efluente na linha 1 e 2, com respetivas taxas de remoção, ao longo de todo o período da campanha junho/julho 2016.	58
Figura 5.23 - Representação da concentração de nitratos no efluente da linha 1 e 2, ao longo de todo o período da campanha junho/julho 2016.	59
Figura 5.24 - Representação da concentração de amónia influente e a sua concentração nas zonas aeróbias de ambas as linhas ao longo de todo o período da campanha junho/julho 2016.	60
Figura 5.25 - Representação da concentração de nitratos na zona aeróbia e anóxica ao longo de todo o período da campanha junho/julho 2016 na linha 1. Taxa de remoção de nitratos na passagem da zona aeróbia para a zona anóxica.	62
Figura 5.26 - Representação da concentração de nitratos na zona aeróbia e anóxica ao longo de todo o período da campanha junho/julho 2016 na linha 2. Taxa de remoção de nitratos na passagem da zona aeróbia para a zona anóxica.	62
Figura 5.27 - Representação das concentrações de nitratos na zona anóxica da linha 1 (A) e da linha 2 (B), medidas pelas sondas referentes ao controlo <i>art-ICA</i> e obtidas pelos resultados das análises laboratoriais. Concentração de amónia na zona aeróbia na linha 1 (C) e na linha 2 (D) medida pelas sondas referentes ao <i>art-ICA</i> e comparação com os valores das análises laboratoriais efetuadas ao longo dos períodos de campanha.	65

Figura 5.28 – Concentração de fósforo da linha 1 ao longo do tratamento biológico, durante os períodos de monitorização.....	67
Figura 5.29 - Concentração de fósforo da linha 2 ao longo do tratamento biológico, durante os períodos de monitorização.....	68
Figura 5.30 - Representação da concentração de SST nas linhas 1 e 2 durante o mês de junho de 2016.	69
Figura 5.31 – Representação da concentração de SST nas linhas 1 e 2 durante o dia 1 de junho de 2016. .....	70





## **Índice de tabelas**

Tabela 5.1 - Tabela com as zonas de monitorização e respetivos períodos.....	40
Tabela 5.2 – Tabela resumo dos resultados obtidos na campanha de junho/julho 2016.....	61



## Lista de abreviaturas

**ETAR** – Estação de Tratamento de Águas Residuais

**CBO** – Carência bioquímica de oxigénio

**OD** – Oxigénio dissolvido

**SST** – Sólidos Suspensos Totais

**TRS** – Tempo de retenção de sólidos

**TRH** – Tempo de retenção hidráulico

**RBN** – Remoção biológica de nutrientes

**AOB** – *ammonium-oxidizing bacteria*

**AOA** – *ammonium-oxidizing archaea*

**NOB** – *nitrite-oxidizing bacteria*

**PAOs** – Organismos acumuladores de polifosfatos

**PHB** – *polyhydroxybutyrates*

**PHA** – *poly-β-hidroxyalkanoates*

**O<sub>2</sub>** – Oxigénio

**H<sub>2</sub>O** – Água

**PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>** - Fosfato

**CH<sub>4</sub>** - Metano

**CO<sub>2</sub>** – Dióxido de carbono

**NO<sub>2</sub><sup>-</sup>** - Nitritos

**NO<sub>3</sub><sup>-</sup>** - Nitratos

**N<sub>2</sub>** – Azoto

**NH<sub>4</sub><sup>+</sup>** - Amónia

**NH<sub>2</sub>OH** – Hidroxilamina

**N<sub>2</sub>O** – Óxido nitroso



## 1. Introdução

Hoje em dia, com as crescentes preocupações ambientais, é fundamental assegurar o tratamento das águas residuais de forma eficaz, originando efluente com qualidade de descarga, ou até mesmo com características compatíveis com o uso directo destas águas na agricultura ou, em condições ideais, para consumo.

As águas residuais contêm microorganismos patogénicos prejudiciais à saúde humana, compostos tóxicos e concentrações de nutrientes elevadas (Metcalf & Eddy, 2003). A presença de microorganismos patogénicos pode por em risco a saúde pública, enquanto que a presença de nutrientes em concentrações elevadas, principalmente em compostos de azoto e de fósforo no momento da descarga do efluente nos ecossistemas marinhos, desencadeia o processo de eutrofização, promovendo o crescimento excessivo de algas e outros microorganismos. Consequentemente, a quantidade de oxigénio disponível diminui, levando à morte e decomposição de organismos que, a longo prazo, pode afetar de forma drástica a vida nos respetivos ecossistemas e a qualidade de água para consumo (Ahn, 2006; Metcalf & Eddy, 2003).

Por estes motivos, torna-se imperativo tratar de forma eficaz as águas residuais sendo, por isso, necessária a avaliação de vários parâmetros, entre os quais: os constituintes destas águas (composição em nutrientes, corantes, microorganismos); os impactos que podem ter no meio ambiente; as transformações sofridas ao longo do processo de tratamento; e os métodos que podem ser utilizados para o seu tratamento. É ainda importante perceber o destino a dar aos resíduos sólidos removidos após o tratamento, podendo estes ser descartados ou valorizados, recorrendo à sua utilização para a produção de produtos de valor acrescentado, como por exemplo, bioplásticos ou fertilizantes (Metcalf & Eddy, 2003).

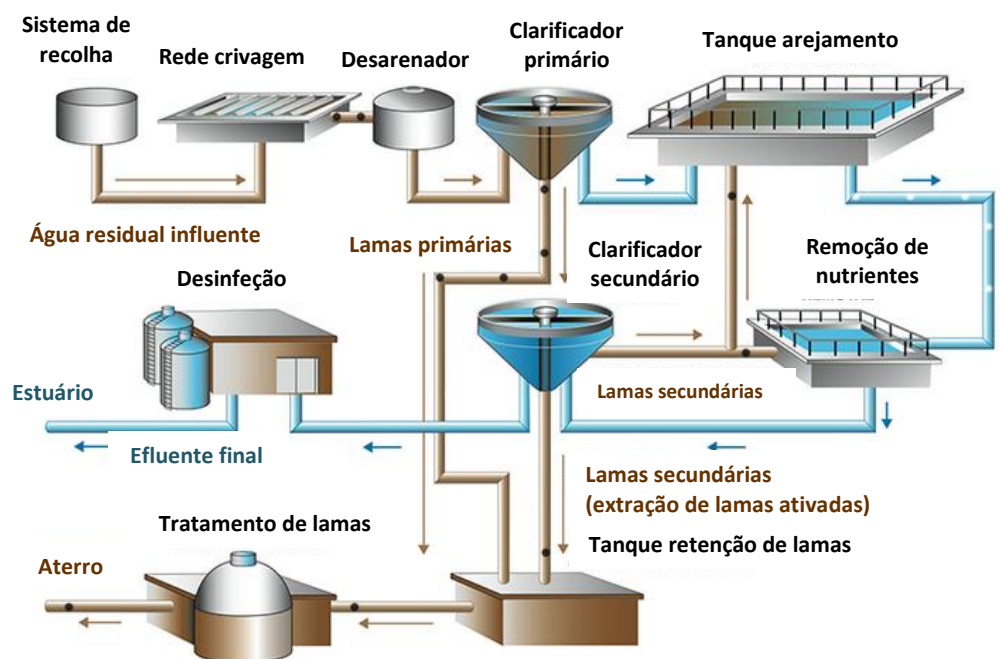
O tratamento de águas residuais é levado a cabo em Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETARs) industriais ou domésticas que, ao longo dos anos, têm evoluído de forma a fazer face às necessidades tanto do aumento demográfico, como em termos da legislação mais restrita ao nível do cumprimento dos variados parâmetros de descarga de um efluente.

Recuando ao início do século XX, os principais objetivos do tratamento de águas residuais focavam-se na remoção de materiais suspensos ou flutuantes, no tratamento dos compostos orgânicos biodegradáveis e na eliminação de organismos patogénicos.

Mais tarde, nos anos 80, e tendo já em vista preocupações ambientais, o tratamento que já se focava na redução da carência bioquímica de oxigénio (CBO), da concentração de sólidos suspensos totais (SST) e na eliminação de organismos patogénicos, foi sendo legislado de

forma a que no efluente final os valores fossem sendo reduzidos, principalmente quando as descargas eram feitas para estuários mais sensíveis (Metcalf & Eddy, 2003).

Desta forma, com o intuito de cumprir os requisitos impostos, as ETARs foram forçadas a implementar novos métodos de tratamento, sendo que atualmente as águas influentes à estação de tratamento são sujeitas a diversas etapas: pré-tratamento, tratamento primário, tratamento secundário ou biológico, tratamento terciário e tratamento de lamas (Metcalf & Eddy, 2003)(figura 1.1).



**Figura 1.1** - Esquema representativo do percurso das águas residuais dentro de uma ETAR. Fonte: “Wastewater Testing - Hach”.

## 1.1 Pré-tratamento

A primeira operação do tratamento de águas residuais denomina-se de triagem e consiste, essencialmente, numa separação dos sólidos presentes no caudal influente de forma a remover os sólidos grosseiros para que não sejam causados danos aos equipamentos do processo, aumentando a segurança e a eficiência dos tratamentos seguintes e reduzindo a contaminação dos cursos de água (Metcalf & Eddy, 2003).

Na escolha dos equipamentos de triagem devem ser considerados vários aspetos, entre os quais, o grau de remoção pretendido dependendo sempre do passo seguinte do processo de tratamento e a segurança e saúde dos operadores, uma vez que podem ficar retidos organismos patogénicos e atrair alguns insetos. Torna-se ainda necessário ter em conta o odor

provocado por estes sólidos que ficam retidos, sendo, também por isso, reencaminhados para tratamento.

O primeiro equipamento encontrado nesta etapa do tratamento é, normalmente, uma rede de crivagem, usada para proteger as bombas, válvulas e tubagens de danos e prevenir entupimentos devido aos objetos de maiores dimensões. Este tipo de rede necessita de uma manutenção constante, para que não fique obstruída e impeça que o caudal de entrada prossiga o seu percurso, sendo que a regularidade da limpeza depende da dimensão dos objetos que ficam retidos. Para esta limpeza recorre-se, geralmente, a uma garra operada manualmente que recolhe o material sólido e o deposita num contentor (Metcalf & Eddy, 2003).

Posteriormente à rede de crivagem são colocados aparelhos mecânicos, denominados de tamisadores e que são utilizados para melhorar a capacidade de remoção de sólidos do processo. Para além de removerem os objetos que não ficam na rede de crivagem, são ainda uma segurança extra ao processo, uma vez que, ocasionalmente, a rede pode deixar passar sólidos grosseiros, devido a danos não detetados antecipadamente.

A instalação destes equipamentos possibilita a prevenção de danos em outros equipamentos, reduzindo o desgaste provocado pelo raspar da areia, devido ao movimento mecânico do aparelho, e a formação de depósitos nas condutas e tubagens, reduzindo a regularidade da limpeza dos equipamentos (Metcalf & Eddy, 2003).

O restante meio líquido, sem os sólidos de maiores dimensões, contém ainda areias, restos de cascalho e materiais flutuantes que é necessário remover. Esta remoção pode ser feita por desarenadores ou por centrifugação onde a parte sólida é separada da fase líquida.

Existem vários tipos de desarenadores, de entre os quais os de fluxo horizontal, os arejados e os de *vortex*. No entanto, desarenadores de fluxo horizontal que foram usados durante vários anos, vêm a sua instalação cair em desuso, dando lugar aos outros dois tipos de equipamento (Metcalf & Eddy, 2003).

Os sólidos recolhidos no final do pré-tratamento são reencaminhados para os respetivos contentores, sendo posteriormente recolhidos e enviados para aterro sanitário ou para incineração. O influente, já livre dos sólidos de maiores dimensões, segue para o tratamento primário.

## **1.2 Tratamento primário**

Nesta etapa do tratamento das águas residuais, o principal foco é a redução da quantidade de sólidos suspensos totais (SST), da carência bioquímica de oxigénio (CBO) e ainda a

manutenção do caudal de entrada no tratamento biológico, sendo que é importante que este seja constante para uma maior eficiência do processo (Metcalf & Eddy, 2003).

Dessa forma, o caudal proveniente dos desarenadores entra num clarificador onde há uma redução substancial da quantidade de sólidos orgânicos que, caso contrário, seriam descarregados nos recetores finais de água tratada. Com a sedimentação e remoção das lamas primárias ocorre também a redução de sólidos e de carga orgânica, promovendo um tratamento biológico mais eficaz (Metcalf & Eddy, 2003).

Como já referido anteriormente, para maximizar a eficiência do tratamento primário, é importante que o caudal que chega a esta etapa tenha características o mais constantes possíveis. Desta forma, as limitações no tratamento biológico provocadas pelas variações do caudal das águas residuais influentes, podem ser reduzidas com a implementação de um tanque de equalização. Este tanque leva a uma melhoria do processo, reduzindo o tamanho e os custos associados aos equipamentos adjacentes.

A utilização deste tipo de tanques permite a retenção do caudal de passagem fazendo com que os parâmetros operacionais sejam mantidos.

Os principais benefícios da aplicação da equalização refletem-se na melhoria do tratamento biológico: por redução das variações bruscas de concentração de carga orgânica, fazendo com que as substâncias inibidoras sejam diluídas e o pH mantém-se mais estável; no desempenho dos decantadores secundários, sendo este melhor por existir uma consistência na carga orgânica que entra no tratamento biológico; na redução das dimensões dos equipamentos de filtração do efluente final bem como os ciclos de lavagem são mais uniformes, devido à menor carga hidráulica existente e, por fim, numa maior facilidade no controlo químico do processo (Metcalf & Eddy, 2003).

No entanto, a localização destes tanques é ainda objeto de alguma discussão, uma vez que sendo colocados entre a decantação primária e o tratamento biológico evita problemas de deposição de sólidos e acumulação de espuma. Por outro lado, no caso de ser colocado antes da decantação primária, o tanque de equalização deve ter agitação suficiente para que não ocorra sedimentação de sólidos e variação de concentração e deve ainda possuir arejadores para prevenir problemas de libertação de odores.

### **1.3 Tratamento biológico**

Concluído o tratamento primário segue-se o tratamento secundário ou biológico. Esta etapa do processo é a principal responsável pela qualidade do efluente final que sai da estação de tratamento e o principal tema de grande discussão científica.



O tratamento biológico é essencial para transformar componentes biodegradáveis em produtos finais admissíveis, remover nutrientes (por exemplo, compostos de azoto e fósforo) que desencadeiam o processo de eutrofização e ainda, em alguns casos, remover compostos orgânicos específicos, como por exemplo, antibióticos (Metcalf & Eddy, 2003).

Dessa forma, têm sido desenvolvidos processos de remoção biológica de nutrientes (RBN) que se têm mostrado bastante eficazes tanto a nível de remoção de nutrientes, bem como menos dispendiosos quando comparados a outros processos físico-químicos (Ahn, 2006; Marin et al., 2016).

A remoção de CBO e a estabilização da matéria orgânica presente nas águas residuais é conseguida através de uma diversidade de microorganismos, sendo esses essencialmente bactérias. Esses microorganismos são usados para oxidar a matéria orgânica, utilizando também oxigénio ( $O_2$ ), amónia ( $NH_4^+$ ) e fosfato ( $PO_4^{3-}$ ), dando origem a nova biomassa, dióxido de carbono ( $CO_2$ ) e água ( $H_2O$ ) (Metcalf & Eddy, 2003).

Certas bactérias conseguem ainda oxidar a amónia ( $NH_4^+$ ) a nitritos ( $NO_2^-$ ) e posteriormente a nitratos ( $NO_3^-$ ), enquanto que outras bactérias reduzem estes últimos compostos a azoto ( $N_2$ ). Na remoção de fósforo, o processo é configurado de forma a que ocorra um crescimento das bactérias com disponibilidade para armazenar fósforo inorgânico.

Os principais processos biológicos podem ser divididos em processos de crescimento em suspensão e crescimento com suporte.

No processo de crescimento em suspensão, os microorganismos responsáveis pelo tratamento são mantidos em suspensão no líquido através de arejamento, como nos processos aeróbios, ou então devido a agitação, como por exemplo, em processos anóxicos ou anaeróbios.

O mais comum dos processos de crescimento em suspensão é o de lamas ativadas. O processo de lamas ativadas foi desenvolvido em 1913 e ficou assim denominado uma vez que envolvia a produção de uma massa de microorganismos com capacidade de estabilizar a água residual sob condições aeróbias (Metcalf & Eddy, 2003). Estas lamas ativadas correspondem à biomassa sedimentada no clarificador secundário (posterior aos reatores biológicos). Esta lama é recirculada de volta aos reatores biológicos para continuar a degradação da matéria orgânica. Parte destas lamas são ainda diariamente extraídas, pois encontram-se em excesso, caso contrário esta estaria presente no efluente final, afetando a sua qualidade.

No caso do crescimento em suporte, e tal como o nome indica, os microorganismos responsáveis pela conversão da matéria orgânica e dos nutrientes estão acoplados a um suporte inerte. Neste processo as condições de operação podem também ser aeróbias ou anaeróbias. Estes suportes conferem às bactérias uma maior resistência, à agitação mecânica, por exemplo, e também uma maior superfície de contacto, podendo significar uma maior

eficiência do processo (Metcalf & Eddy, 2003). Também neste caso há uma sedimentação da biomassa no clarificador e posterior recirculação e extração de lamas.

### **1.3.1 Metabolismo microbiano**

Para que os microorganismos cresçam e continuem a realizar as suas tarefas é necessária a presença de fontes de energia, de fontes de carbono para a síntese de novo material celular e ainda de alguns nutrientes como, por exemplo, compostos de azoto e fósforo.

As fontes de energia utilizadas podem ser a presença de luz, por seres autotróficos, ou então por reações de oxidação, por seres heterotróficos, visto que as bactérias conseguem oxidar compostos orgânicos e inorgânicos para produzir energia.

Por sua vez, as fontes de carbono estão relacionadas com a matéria orgânica ou com o dióxido de carbono. Os organismos que usam o carbono orgânico são denominados por heterotróficos, já os que utilizam o  $\text{CO}_2$  são autotróficos. Para que os organismos autotróficos utilizem o  $\text{CO}_2$  como fonte de carbono é necessário fornecer energia inicial, o que causa um maior gasto energético e consequentemente rendimentos e taxas de crescimentos mais baixas quando comparando a organismos heterotróficos (Metcalf & Eddy, 2003).

Por sua vez, os nutrientes podem representar o agente limitante da síntese celular e, apesar de estarem presentes em quantidade suficiente nas águas residuais municipais, quando se fala em águas residuais industriais, em alguns casos, estas são deficientes em nutrientes, podendo ser mesmo necessário uma adição extra destes nutrientes ao processo de tratamento biológico (Metcalf & Eddy, 2003). Por vezes, quando possível, torna-se vantajoso a junção de correntes de efluentes municipais com industriais, sendo que os primeiros fornecem os nutrientes necessários ao processo de degradação biológica.

### 1.3.2 Remoção de compostos de azoto

A remoção de compostos de azoto é realizada em duas reações, a nitrificação e a desnitrificação (figura 1.2).

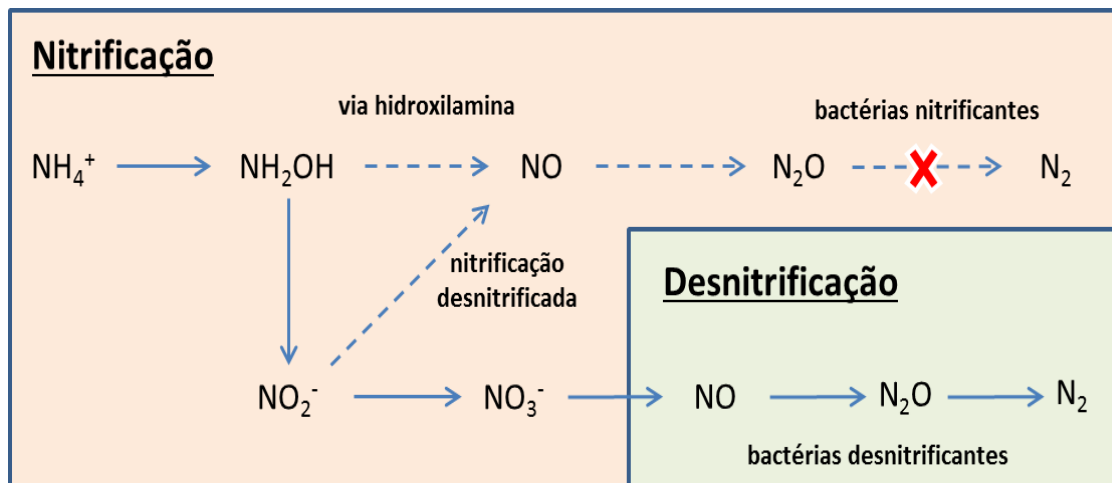


Figura 1.2 – Esquema representativo das reações de nitrificação e desnitrificação.

#### Nitrificação

A nitrificação é o processo biológico no qual a amónia é primeiramente oxidada a hidroxilamina ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ) e depois em nitritos, sendo que por oxidação destes se formam os nitratos.

No entanto, em certas condições, a hidroxilamina não é convertida em nitritos, mas sim em monóxido de azoto ( $\text{NO}$ ) e posteriormente em óxido nítrico ( $\text{N}_2\text{O}$ ), reações às quais se dá o nome de via da hidroxilamina. Por outro lado, havendo formação de nitritos, estes podem seguir duas vias. A primeira, existindo as condições adequadas de arejamento, leva à formação de  $\text{NO}_3^-$ , ou seja, ocorre todo o processo de nitrificação desde a amónia aos nitratos. Caso estas condições não sejam satisfeitas, então, há possibilidade de o  $\text{NO}_2^-$  dar origem em primeiro lugar a  $\text{NO}$  e posteriormente a  $\text{N}_2\text{O}$ , conjunto de reações denominado por nitrificação desnitrificada (Kampschreur et al., 2009; Rodriguez-Caballero et al., 2015). Este conjunto de reações resulta do facto de as bactérias utilizarem os nitritos como recetores de eletrões em detrimento do oxigénio (que não está presente em quantidade suficiente).

A reação de nitrificação pode ser realizada por três tipos de organismos, as *ammonium-oxidizing bacteria* (AOB), as *ammonium-oxidizing archaea* (AOA) e as *nitrite-oxidizing bacteria* (NOB). As AOB e as AOA são as responsáveis pela conversão de  $\text{NH}_4^+$  em  $\text{NH}_2\text{OH}$  e em  $\text{NO}_2^-$ , enquanto que as NOB, caso seja formado o  $\text{NO}_2^-$ , são as responsáveis pela reação conhecida como nitratação, ou seja, a conversão de  $\text{NO}_2^-$  em  $\text{NO}_3^-$  (Kampschreur et al., 2009; Rodriguez-Caballero et al., 2015).

Nas ETARs, a nitrificação é, predominantemente, realizada pelas AOB e NOB, em que a amónia e os nitritos são usados como fonte de energia, o oxigénio como receptor de eletrões e o dióxido de carbono como fonte de carbono (Ahn, 2006; Ali et al., 2014). No entanto, já se verificou que a oxidação de amónia pode ser efetuada pelas AOA, quando se opera em condições de baixa concentração de oxigénio dissolvido (OD) e longos tempos de retenção de sólidos (TRS).

Por outro lado, a oxidação de amónia pode ser realizada por bactérias heterotróficas, mas neste caso é feita a uma velocidade de cerca de 100 a 1000 vezes inferior comparativamente à oxidação autotrófica de amónia e não é produzida energia na sua conversão (Kampschreur et al., 2009). Estas bactérias heterotróficas podem prevalecer em relação às autotróficas em condições de elevada carga orgânica ( $CQO/N > 10$ ) e baixas concentrações de oxigénio dissolvido (Kampschreur et al., 2009).

A necessidade de ocorrer a nitrificação no tratamento de águas residuais surge das preocupações relativas à qualidade da água, mais especificamente o efeito da amónia no efluente final no que respeita à concentração de oxigénio dissolvido e à sua toxicidade para os habitats marinhos; e a necessidade de remover compostos azotados para controlar a eutrofização e controlar estes mesmos compostos para que a água possa ser reutilizada, não tendo um impacto negativo nos lençóis freáticos (Ahn, 2006; Ali et al., 2014; Metcalf & Eddy, 2003).

Esta reação pode ser realizada tanto em crescimento em suspensão como em suporte. No crescimento em suspensão, para que ocorra a nitrificação ao mesmo tempo que a remoção de CBO, é necessário um tanque arejado, seguido de um clarificador e recirculação de lamas.

Como as bactérias responsáveis pela nitrificação crescem mais lentamente que as heterotróficas, é necessário que o sistema seja desenhado de forma a que os tempos de retenção hidráulicos (TRH) e tempos de retenção de sólidos (TRS) sejam mais longos do que num sistema apenas de remoção de CBO.

Num sistema com crescimento suportado, deve ser em primeiro lugar removida grande parte de CBO antes dos microorganismos nitrificantes se ligarem ao suporte, pois as bactérias heterotróficas têm maior rendimento de biomassa e assim ocupam uma maior área de superfície não dando lugar às bactérias nitrificantes (Metcalf & Eddy, 2003).

Existem alguns fatores ambientais que afetam esta reação de nitrificação, entre os quais, o pH, a toxicidade (provocada por outros compostos) e a presença de compostos metálicos.

Quanto ao pH, o valor ótimo para esta reação situa-se entre 7.5 a 8.0, sendo que já se verificou que em valores de pH 6.0 a velocidade de reação é 10 a 20 por cento inferior do que a pH 7.0 (Metcalf & Eddy, 2003). Nas ETARs, o pH é normalmente mantido entre valores de 7.0

a 7.2, de forma a obter um ritmo de reação razoável, podendo por vezes ser necessário adicionar reagentes externos para controlar o pH no valor pretendido.

Os organismos nitrificantes são também sensíveis a uma larga gama de compostos orgânicos e inorgânicos. Em muitos casos, apesar de a nitrificação ser inibida, as bactérias continuam a crescer e a oxidar a amónia e os nitratos mas a velocidades de reação mais baixas. Em alguns casos, a toxicidade provocada por estes compostos, é o suficiente para matar as bactérias nitrificantes. Foram já identificados alguns desses compostos tóxicos, sendo que incluem solventes orgânicos, proteínas, álcoois, benzeno, entre outros.

Alguns metais são também preocupantes e, tal como Skinner e Walker (1961) demonstraram, na presença de níquel, crómio e cobre em determinadas concentrações há uma completa inibição da oxidação de amónia (Metcalf & Eddy, 2003).

### ***Desnitrificação***

Os nitratos produzidos durante a nitrificação podem também ser alvo de outra reação, em condições limitadas de oxigénio. A redução de nitratos que dá origem em primeiro lugar a monóxido de azoto (NO), seguido de óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) e por fim azoto (N<sub>2</sub>) é conhecida como reação de desnitrificação.

A reação de desnitrificação e a nitrificação desnitrificada são um pouco semelhantes, pois ambas resultam da ausência de oxigénio, apesar de a segunda reação ocorrer no reator aeróbio. No entanto, no caso da desnitrificação, esta é realizada pelas bactérias desnitrificantes que como produto final dão origem ao N<sub>2</sub>. Por outro lado, na nitrificação desnitrificada, o produto final é o N<sub>2</sub>O, pois as bactérias nitrificantes, à semelhança do que acontece na via da hidroxilamina, não têm a capacidade de reduzir este composto a N<sub>2</sub>.

A desnitrificação biológica é uma parte integrante da remoção de azoto, que envolve a nitrificação e desnitrificação, e é por isso usada no tratamento de águas residuais, sendo um processo com uma boa relação custo-eficácia (Metcalf & Eddy, 2003).

Um dos processos mais usados na remoção biológica de azoto nas estações de tratamento de águas residuais é o de Ludzak-Ettinger Modificado (MLE), que consiste num tanque anóxico, onde ocorre a desnitrificação, seguido por um tanque aeróbio em que se dá a nitrificação. Os nitratos produzidos durante a nitrificação são recirculados de volta à zona anóxica e, como a corrente de entrada no reator anóxico já possui o carbono orgânico necessário à reação, os nitratos são utilizados como dadores de eletrões, pois a maioria destes organismos desnitrificantes são aeróbios facultativos e têm a capacidade de usar tanto o oxigénio como os nitratos ou nitritos como fonte de energia (Ahn, 2006; Kampschreur et al., 2009; Metcalf & Eddy, 2003). Assim, não é necessária a presença de arejamento como no caso da nitrificação,

contudo, de forma a que as lamas não sedimentem, é necessária a presença de agitadores mecânicos nestes tanques.

Existe também outro processo em que o reator anóxico, para ocorrer a desnitrificação, é colocado posteriormente àquele onde ocorre a nitrificação. Neste caso ou é adicionada uma fonte externa de carbono que permita usar os nitratos como dadores de eletrões ou então o processo de desnitrificação dependerá da respiração endógena para a produção de energia, o que limita a velocidade de reação (Metcalf & Eddy, 2003).

Uma grande variedade de bactérias é capaz de realizar a desnitrificação, podendo estas ser heterotróficas ou autotróficas. As *Pseudomonas* são os mais comuns dos organismos desnitrificantes e utilizam um vasto leque de compostos orgânicos como, por exemplo, hidrogénio, metanol, carbohidratos, alcóois e compostos aromáticos (Metcalf & Eddy, 2003).

Contrariamente à nitrificação, nas reações de desnitrificação não existe uma tão grande preocupação relativamente ao pH pois, este é geralmente mais elevado na zona anóxica num sistema MLE. Em estudos efetuados, não se verificaram grandes diferenças na velocidade de reação para pHs entre 7.0 e 8.0, enquanto que Dawson e Murphy (1972) provaram que existe uma ligeira redução quando o pH é reduzido para 6.0 (Metcalf & Eddy, 2003).

A possibilidade de ocorrer a simultânea nitrificação e desnitrificação (SND) é algo que tem despertado o interesse de investigadores já que permite simplificar os processos e ao mesmo tempo reduzir a quantidade de oxigénio necessário, fazendo com que ocorra uma diminuição do gasto energético associado (Jia et al., 2013; Kong et al., 2016; Mulas et al., 2015; Zhang et al., 2015).

### ***Produção de gases com efeito de estufa***

Durante as reações de nitrificação e desnitrificação, para além da formação dos produtos desejados verifica-se também o aparecimento de outros que têm um impacto negativo no meio ambiente. Destes, destacam-se o metano ( $\text{CH}_4$ ) na digestão anaeróbia, o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e, devido às limitações das reações de nitrificação/desnitrificação, forma-se o óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ), sendo este último aquele que mais preocupações tem levantado (Ahn et al., 2010; Bao et al., 2016; Daelman et al., 2013; Zhang et al., 2015).

Enquanto que as emissões de  $\text{CO}_2$  resultam de uma medição indireta através da conversão do consumo energético e de outros compostos químicos utilizados no processo, o  $\text{N}_2\text{O}$  é um dos intermediários das reações biológicas (Bao et al., 2016).

Este gás é também um dos responsáveis pelo efeito de estufa e tem um impacto ambiental de cerca de 300 vezes superior ao do  $\text{CO}_2$  (Ahn et al., 2010; Daelman et al., 2013; Kampschreur et al., 2009; Marques et al., 2016). No entanto, ainda não existem muitos estudos que quantifiquem estas emissões nas estações de tratamento (Kampschreur et al., 2009).

Dos estudos realizados, verificou-se que as emissões de  $N_2O$  são superiores nos reatores aeróbios devido ao arejamento. Contudo este gás é também produzido no reator anóxico e só depois emitido (por *stripping*) na fase arejada.

São conhecidos alguns factores predominantes para a formação de  $N_2O$ , como o oxigénio dissolvido nos reatores aeróbios, a acumulação de nitritos e a carga orgânica limitada no reator anóxico (Sun et al., 2013).

Durante a nitrificação, como já referido, pode haver formação de  $NH_2OH$  ou de  $NO_2^-$ . Em ambos os casos, se não forem fornecidas as condições ideais às bactérias nitrificantes, pode haver formação de  $N_2O$ , pela via da hidroxilamina ou pela nitrificação desnitrificada. Em qualquer uma das vias referidas, a concentração de OD é bastante importante e por isso deve ser tido em atenção o seu controlo nos reatores aeróbios. Para concentrações elevadas de oxigénio, e por via da hidroxilamina, existe uma maior formação de  $N_2O$  na zona aeróbia. Em oposição, caso a nitrificação ocorra por via da nitrificação desnitrificada, elevadas concentrações de OD levam a que se registem reduzidas concentrações de  $N_2O$ . No entanto, quando as concentrações de OD são inferiores a 1 mg/L  $N_2O$ , vai existir uma maior formação de  $N_2O$  porque as bactérias utilizam o  $NO_2^-$  como recetor de eletrões, guardando o oxigénio para a reação de oxigenação de amónia a hidroxilamina (Ali et al., 2014; Kampschreur et al., 2009; Rodriguez-Caballero et al., 2015).

Por outro lado, ainda é de salientar que elevadas taxas de arejamento levam a um aumento das emissões de  $N_2O$  por introdução de oxigénio em excesso na fase anóxica inibindo a atividade de síntese das enzimas de desnitrificação. Sendo estas enzimas bastante sensíveis a pequenas concentrações de oxigénio, não vão proceder a uma completa reação de desnitrificação e a consequência é a formação de  $N_2O$  (Kampschreur et al., 2009; Sun et al., 2013).

Também a elevada concentração de nitritos, durante a nitrificação, provoca um aumento da formação de  $N_2O$ . Durante a nitrificação, um insuficiente arejamento, um tempo de retenção de sólidos reduzido ou elevadas concentrações de amónia são algumas das razões que levam à acumulação de nitritos. As altas concentrações de nitritos durante a desnitrificação provocam uma diminuição da taxa de reação por limitação de fonte de carbono, e consequentemente, provocam a acumulação de NO e  $N_2O$  (Kampschreur et al., 2009). De forma a contornar a carência de carga orgânica no reator anóxico, pode ser adicionada uma fonte externa de carbono, como, por exemplo, o metanol (Kampschreur et al., 2009).

Perante elevadas concentrações de nitritos nos reatores anóxicos e carga orgânica limitada, ocorre mais uma vez formação de  $N_2O$ , visto que não estão reunidas as condições para uma correta reação de desnitrificação. De forma a contornar este último factor responsável pela

emissão de N<sub>2</sub>O, pode ser adicionada uma fonte de carbono externa, como por exemplo, metanol.

A quantificação deste gás nas estações de tratamento não é, no entanto, um tema muito desenvolvido. Em primeira instância por ser um tópico relativamente recente e por ainda ser tema de discussão em relação a quais as melhores técnicas de análise.

O N<sub>2</sub>O pode ser analisado recorrendo a cromatografia gasosa com detetor de captura de eletrões (GC-ECD), no entanto esta técnica não tem em conta as variações das emissões ao longo do dia pois, são recolhidas amostras pontuais e não continuamente, provocando um desfazamento relativamente ao que se passa verdadeiramente numa ETAR (Marques et al., 2014).

Por essa razão, têm sido feitos outros estudos em que são utilizados sensores comerciais de análise de N<sub>2</sub>O gasoso. Contudo, estes sensores requerem algumas condições mínimas, tais como um caudal mínimo de gás (0.5-1 L/min dependendo do sensor) e um acondicionamento prévio da amostra, removendo a humidade e partículas (Marques et al., 2014).

Por este motivo, e de forma a obter resultados mais precisos, foi já utilizado um *Clark-type N<sub>2</sub>O microelectrode* (UNISENSE A/S) para medir N<sub>2</sub>O na fase gasosa. Estes elétrodos são normalmente utilizados na medição de N<sub>2</sub>O dissolvido em ETARs e em outros ambientes aquáticos. No entanto, após uma adaptação conseguem obter-se valores da fase gasosa (Marques et al., 2014, 2016).

É assim superado o facto de não se obterem resultados de forma contínua e desta forma é possível realizar estudos que meçam a acumulação de N<sub>2</sub>O na fase líquida e das emissões da fase gasosa.

Mais recentemente, foi investigada a dependência da temperatura nas medições de N<sub>2</sub>O na fase líquida, baseando-se numa adaptação da equação de Arrhenius. Utilizando duas curvas de calibração a duas temperaturas diferentes, a equação 1 consegue prever a concentração obtida a outras temperaturas diferentes (Marques et al., 2014).

$$C_{N_2O}(T, S) = \frac{S - a_1 * e^{b_1 T}}{a_2 * e^{b_2 T}} \quad (1)$$

Em que a<sub>1</sub> e b<sub>1</sub> se referem a parâmetros de ajuste, T representa a temperatura do líquido (K), S a percentagem medida pelo sensor e C é a concentração em ppmv. Esta dependência é explicada pela solubilidade e difusão em água e na membrana de silicone e a redução ou oxidação do elétrodo (Jia et al., 2013; Marques et al., 2014).



### 1.3.3 Remoção biológica de fósforo

A remoção de fósforo das águas residuais é fundamental para o controlo da eutrofização provocada pelo excesso deste nutriente no ambiente aquático, sendo os limites de descarga definidos de acordo com a sensibilidade do local de descarga (Metcalf & Eddy, 2003). No entanto, hoje em dia, deparamo-nos com outro problema: a escassez das fontes de fósforo. Esta limitação na existência deste nutriente exige que a sua remoção das águas residuais seja o mais eficaz possível e que permita a sua reutilização dentro do ecossistema.

Até aos anos 80 a técnica mais utilizada para remover fósforo era por precipitação, através da adição de compostos químicos, no entanto, este continuava presente nas lamas como um precipitado inorgânico não sendo removido. Desta forma, a remoção biológica de fósforo tem vindo a ganhar mais apoiantes. A remoção biológica de fósforo permite para além da redução dos custos associados aos produtos químicos e menor formação de lamas, quando comparada à precipitação química, uma redução do impacto ambiental deste tipo de tratamento, já que elimina a utilização de químicos extra, e possibilita a reutilização deste nutriente como fertilizante (Metcalf & Eddy, 2003).

A remoção biológica de fósforo é usualmente realizada por um grupo de bactérias frequentemente denominado por organismos acumuladores de polifosfatos (PAOs).

Estes organismos, nas condições adequadas à sua manutenção, são estimulados a crescer e a consumir fósforo, mas necessitam que lhes sejam proporcionadas vantagens competitivas relativamente a outros tipos de bactérias (Metcalf & Eddy, 2003). Para que este processo seja eficaz é necessário existir alternância entre fases anaeróbias e aeróbias (Ribera-Guardia et al., 2016).

Na zona anaeróbia, o material orgânico degradável que se encontra dissolvido é facilmente consumido pelas bactérias presentes na biomassa, dando origem maioritariamente a acetato. Usando a energia dos polifosfatos armazenados, os PAOs consomem o acetato (fonte de carbono) e produzem compostos, como, por exemplo, *polyhydroxybutyrates* (PHB) ou *poly-β-hydroxyalkanoates* (PHA) (Metcalf & Eddy, 2003; Ribera-Guardia et al., 2016). Ao mesmo tempo em que há consumo de acetato, ocorre libertação de *orthophosphate* ( $O-PO_4$ ), bem como magnésio, potássio e cálcio.

Nos tanques aeróbios (ou anóxicos) o PHB armazenado fornece a energia necessária à oxidação, sendo ainda o carbono responsável por fornecer a energia necessária ao crescimento celular e há produção de algum glicogénio. A energia libertada pela oxidação de PHB é usada para formar ligações de polifosfato, de forma a que o  $O-PO_4$  solúvel seja removido da solução. Ocorre então um crescimento celular devido a esta utilização de PHB e a acumulação de *poly-P* por parte das células, sendo a biomassa mais rica em polifosfato e

originando uma corrente líquida com baixa concentração de fósforo (Metcalf & Eddy, 2003). No caso desta remoção ser feita em condições anóxicas, um grupo específico de PAOs denominado por PAOs desnitrificantes (dPAOs) consegue remover a amónia e o fósforo simultaneamente utilizando  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$  como recetores de eletrões (Ribera-Guardia et al., 2016).

Nas culturas mistas produzidas nas estações de tratamento, devido à formação de PHA, tem sido estudada a possibilidade de se poderem produzir plásticos biodegradáveis de forma a substituir os plásticos convencionais que representam um grande problema a nível ambiental. Em primeiro lugar por não serem biodegradáveis e persistindo como contaminantes ao longo do tempo e depois porque são derivados de fontes de energia que se esgotam, nomeadamente o petróleo (Serafi et al., 2000).

Um destes plásticos biodegradáveis são os polihidroxialcanoatos (PHAs), que são sintetizados pelos PAOs. Um dos obstáculos à produção destes bioplásticos é o facto de ainda ser uma alternativa pouca viável em termos económicos, até porque a acumulação de biopolímero por parte dos PAOs ainda é baixa (Serafi et al., 2000). As estações de tratamento são, no entanto, um local onde se podem produzir este tipo de organismos, pois estão sujeitas a grandes variações de fontes de carbono o que estimula o metabolismo celular sendo o substrato armazenado no interior da célula sob a forma de PHAs (Serafi et al., 2000).

## **1.4 Tratamento terciário**

Após o clarificador secundário, algum do efluente ainda transporta consigo componentes dissolvidos ou em suspensão e que é necessário serem retirados, que é o que acontece nesta fase do tratamento.

A remoção dos sólidos suspensos é normalmente feita com recurso à filtração. Os equipamentos aqui usados são classificados como filtração em profundidade, filtração à superfície e filtração por membranas (Metcalf & Eddy, 2003).

Apesar de o processo de filtração em profundidade ser um dos usados no tratamento de água potável, tem vindo a ganhar importância também no tratamento de águas residuais.

Estes filtros possuem um meio granular de areia assente em cascalho e é por aí que passa a água proveniente do tratamento secundário. Nessa camada de areia ficam aprisionados os sólidos em suspensão de tamanho superior aos poros do meio, sendo que a água efluente é armazenada em reservatórios para ser reutilizada na estação de tratamento, na limpeza dos filtros, quando estes ficam colmatados. Pode ainda ser recolhida para posterior rega de jardins camarários e a restante é descarregada no respetivo estuário. No entanto, em alguns locais é necessário ainda recorrer a um processo de desinfecção antes de a descarregar no meio

ambiente (Metcalf & Eddy, 2003). Normalmente esta desinfecção é feita através da utilização de raios-UV, no entanto esta acarreta elevados custos energéticos, sendo principalmente utilizada quando há a necessidade da eliminação de organismos patogénicos.

A filtração em superfície envolve a remoção do material em suspensão fazendo o líquido passar por uns discos que servem de coadores mecânicos. Cerca de 60 a 70 por cento da superfície dos filtros está submersa e os discos vão rodando, tendo a possibilidade de realizar simultaneamente a filtração pretendida e a limpeza dos filtros.

Por fim, na filtração através de membranas existem vários tipos de processos que incluem a microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose inversa, diálise e eletrodialise (Metcalf & Eddy, 2003).

O uso de membranas para a filtração de águas residuais é relativamente recente, mas pensa-se que se encontra em ascensão, devido à redução dos custos associados a esta tecnologia e por se verificar uma melhoria na qualidade do efluente final, comparativamente às outras duas técnicas (Metcalf & Eddy, 2003).

## **1.5 Tratamento de lamas**

O tratamento de águas residuais gera uma grande quantidade de lamas que têm, obrigatoriamente que ser tratadas ou valorizadas, caso contrário, tornam-se também um problema para o meio ambiente.

Sendo um dos principais problemas de uma ETAR a quantidade de energia utilizada no tratamento biológico, então, a solução encontrada para tratar as lamas produzidas passa por submetê-las a uma digestão anaeróbia que, através da conversão biológica dos substratos orgânicos, origina formação de biogás, ou seja, uma mistura de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ . Este processo dá-se essencialmente em quatro passos: hidrólise; acidogénese; acetanogénese e metanogénese (McCarty et al., 2011; Silvestre et al., 2015).

A hidrólise corresponde à conversão de matéria solúvel em monómeros que são usados pelas bactérias nos processos de acidogénese e acetanogénese. Frequentemente, estes dois passos são englobados num só. Considerando a acidogénese e a acetogénese como processos individuais, na acidogénese os produtos originados na hidrólise são convertidos, pelas bactérias acidogénicas, em álcoois e em alguns ácidos gordos voláteis. Já no processo de acetogénese, os monossacáridos, aminoácidos, ácidos gordos voláteis, entre outros compostos, são convertidos em hidrogénio, dióxido de carbono, acetato e formato (Appels et al., 2008; Lu et al., 2008).

A metanogénese é realizada por um conjunto de organismos metanogénicos que, em primeiro lugar, separam o acetato em  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  e, depois, utilizando o hidrogénio como dador de eletrões e o  $\text{CO}_2$  como recetor de eletrões, produzem  $\text{CH}_4$  (Metcalf & Eddy, 2003). Para que ocorra este processo anaeróbio é necessário garantir algumas condições como um pH neutro, pois para um valor de pH de 6.8 a atividade metanogénica é inibida. Então, e devido à formação de  $\text{CO}_2$  é necessário que exista uma alta alcalinidade para que o pH se mantenha neutro. Também é necessário manter uma temperatura entre os 30 e 35°C para que exista uma boa velocidade de reação (Metcalf & Eddy, 2003). Em algumas instalações, antes da chegada ao digestor é feita uma remoção da água em excesso nas lamas, de forma a aumentar o rendimento desta etapa.

O biogás aqui produzido é sujeito a um passo de purificação, sendo depois queimado e utilizado para produzir energia. Essa energia é usada internamente na estação de tratamento de água, reduzindo os custos energéticos e a pegada ambiental (Silvestre et al., 2015).

Para além deste reaproveitamento, as lamas podem ainda seguir para compostagem e ser depois utilizadas como fertilizantes ou reencaminhadas para aterro. Por outro lado, quando o conteúdo de água presente nas lamas é muito baixo, as lamas podem ainda ser reecaminhadas para inceneração.

## **1.6 Objetivos**

Este estudo foi realizado na ETAR de Chelas com o intuito de avaliar a eficácia da implementação de um sistema de controlo (*art-ICA*) no tratamento biológico nesta estação, tendo em vista a remoção de nutrientes e as emissões de gases com efeito de estufa. A implementação deste controlo numa das linhas da ETAR permitiu a comparação da eficiência do tratamento na linha sem controlo com a linha controlada pelo *art-ICA*.

## 2. Estação de Tratamento de Águas Residuais de Chelas

O Subsistema de Chelas é composto por uma Estação de Tratamento de Águas Residuais e cinco Estações Elevatórias, estando dimensionado para tratar 52500 m<sup>3</sup> de águas residuais por dia e servindo, aproximadamente, 211000 habitantes equivalentes. Está integrado no Sistema Multimunicipal de Saneamento de Águas Residuais do Tejo e do Trancão, servindo a população de algumas freguesias da cidade de Lisboa.

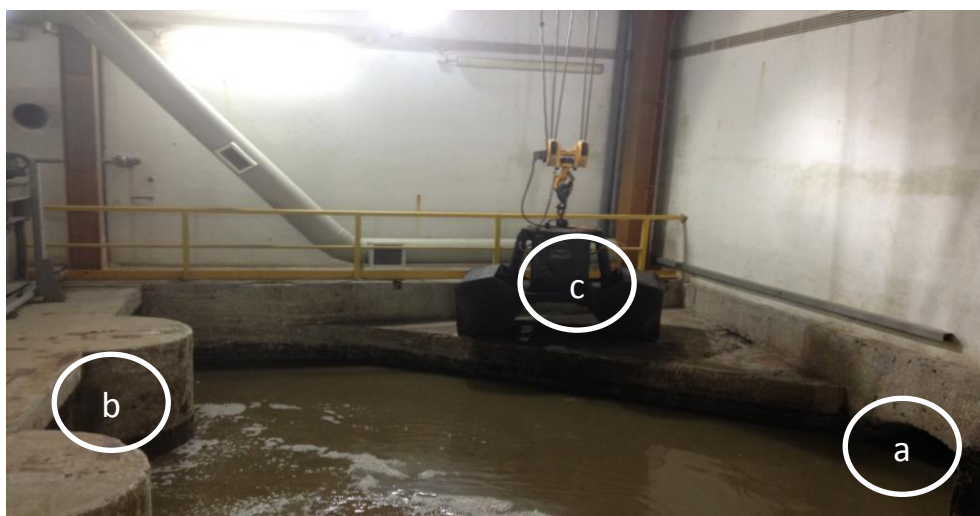
A ETAR de Chelas entrou em funcionamento em dezembro de 1989, sendo que inicialmente o tratamento das águas residuais que aqui chegavam apenas era realizado recorrendo ao tratamento primário, seguido de desinfecção por cloro gasoso.

Entre 1998 e 1999 esta estação foi alvo de obras de melhoramento que englobaram a construção de infraestruturas que permitiram um tratamento terciário com desinfecção final. Foi também instalado um digestor anaeróbio, com vista à digestão das lamas geradas e, consequente, aproveitamento de biogás; um sistema de desodorização e foram ainda finalizadas as linhas de tratamento das fases líquida e sólida.

Hoje em dia, a ETAR de Chelas já está a funcionar utilizando todas as valências que possui. Em seguida, será abordado o tratamento realizado nesta ETAR, enumerando e descrevendo quais as etapas/tipos de tratamento utilizados.

### 2.1 Pré-tratamento

Este passo de tratamento de águas residuais nesta estação conta inicialmente com uma rede de crivagem (figura 2.1 - b) onde ficam aprisionados os primeiros sólidos de maiores dimensões e que são retirados periodicamente. Estes sólidos são colocados num contentor para mais tarde serem recolhidos e enviados para aterro sanitário.



**Figura 2.1** – Zona de chegada do influente à ETAR de Chelas. a) Local de entrada do influente; b) Grelha de crivagem; c) Garra para retirar sólidos acumulados.

Os sólidos de menores dimensões que passam este rede são logo em seguida separados da fase líquida com recurso a uma série de tamisadores (figura 2.2). A fase sólida é descarregada no contentor de gradados que também são descarregados em aterro sanitário.



**Figura 2.2** - a) Tamisadores presentes na ETAR de Chelas; b) Boca de descarga dos tamisadores para o contentor de gradados.

O restante efluente é conduzido até um desarenador onde ocorre a separação entre a fase líquida e os flutuantes, as gorduras e as areias da fase líquida.

Neste desarenador é injetado ar através de difusores que fazem com que os flutuantes e as gorduras se mantenham à superfície para depois serem retirados com auxílio de um raspador. As areias, por serem mais pesadas, sedimentam e, devido à presença de um raspador de fundo, são encaminhadas para um ponto onde são sugadas por uma bomba e depositadas num contentor de areias para mais tarde serem recolhidas (figura 2.3).

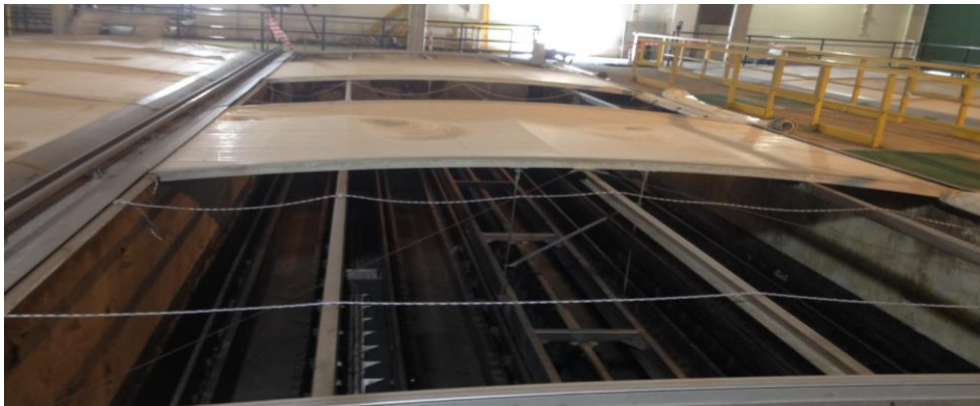


**Figura 2.3** - Fotografias do desarenador de ETAR de Chelas e contentores de resíduos. a) Desarenador com visível agitação à superfície devido ao arejamento; b) Contentor de areias; c) Contentor de flutuantes.

## 2.2 Tratamento primário

O efluente do desarenador segue até um decantador primário onde ficam depositadas as lamas primárias que depois são bombeadas até à secção do tratamento de lamas. A restante fase líquida segue o seu caminho até ao tratamento biológico.

Na ETAR de Chelas o decantador primário encontra-se coberto para evitar odores desagradáveis e prejudiciais à saúde, no entanto na figura 2.4 é possível observar o interior deste equipamento, que no momento se encontrava em manutenção.



**Figura 2.4** - Decantador primário descoberto e vazio devido a manutenção.

Nesta estação de tratamento não existe tanque de equalização, o que explica as grandes oscilações de caudal ao longo do dia.



## 2.3 Tratamento biológico

A configuração dos reatores biológicos desta estação segue o processo MLE. Nesta ETAR, existem duas linhas de tratamento secundário e cada uma delas tem um reator anóxico seguido de um aeróbio e posteriormente dois clarificadores para cada uma das linhas.

O influente provém apenas de um decantador primário e é separado igualmente por cada um dos percursos. Os reatores são subterrâneos, exatamente por baixo dos clarificadores de forma a ocuparem um menor espaço nesta instalação (figura 2.5).

Cada uma das zonas anóxicas está equipada com dois agitadores mecânicos e ao longo da zona aeróbia estão espalhados difusores e válvulas que permitem regular o caudal de arejamento bombeado pelo compressor (apenas funcionava um compressor no momento do estudo).

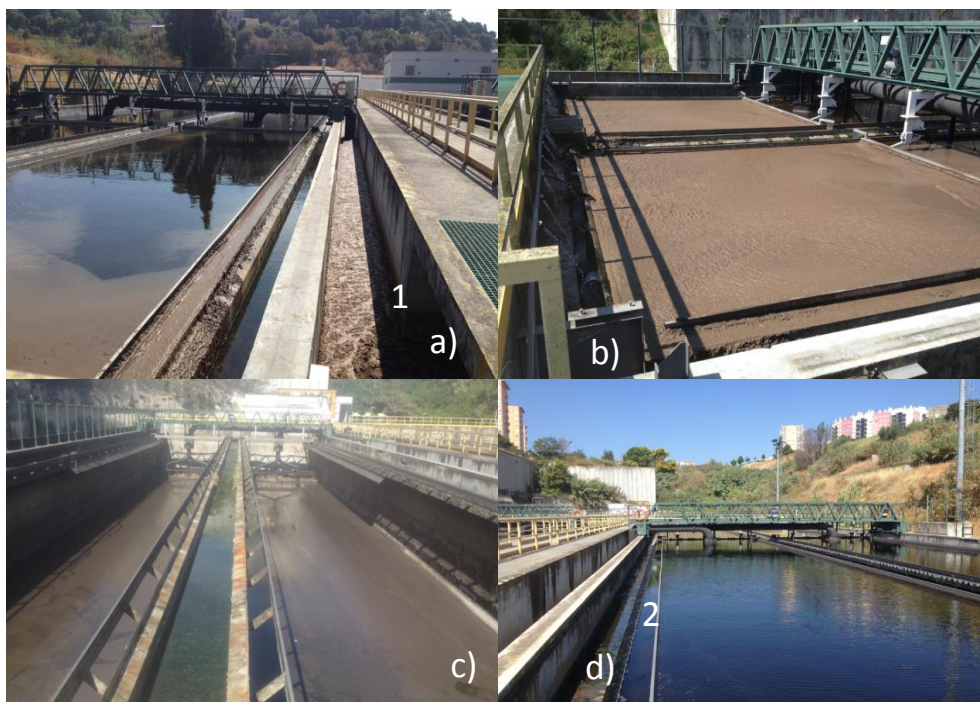


**Figura 2.5** - Galerias subterrâneas onde estão colocados os reatores biológicos. a) zona do reator anóxico; b) zona do reator aeróbio.



Chegando ao fim da zona aeróbia, ocorre uma separação do caudal de água não tratada em três percursos distintos. Uma parte deste caudal é direcionado para a etapa de tratamento de lamas, outra é recirculada de volta aos reatores anóxicos (recirculação de nitratos) e por fim, o restante caudal de licor misto é elevado até aos clarificadores (figura 2.6).

Nos decantadores secundários ou clarificadores, as lamas ativadas que sedimentam são bombeadas de volta ao início do reator anóxico e o sobrenadante é conduzido ao tratamento terciário.



**Figura 2.6** – Zona de decantação secundária na ETAR de Chelas. a) Decantador secundário com a ponte parada (visível na lama de recirculação com um aspeto sólido (1); b) Zona final do decantador onde estão acumuladas as lamas raspadas ao longo do decantador; c) Decantador vazio por motivos de manutenção; d) Decantador com água de aspeto límpido como consequência de concentração lamas equilibrada e caleira de sobrenadante que segue para o tratamento terciário sem lama (2).

## 2.4 Tratamento terciário

O influente proveniente do tratamento biológico é nesta etapa sujeito a uma filtração por ação de um filtro de areias. Nesta camada de areia ficam retidos os sólidos suspensos de dimensão superior aos poros criados entre os grânulos de areia.

A água tratada é armazenada e utilizada para consumo interno da estação, recolhida para rega de jardins e ruas e a restante é descarregada no estuário do Tejo. Nesta ETAR não existe o processo de desinfecção por raios-UV devido aos elevados custos energéticos deste passo e também porque o tratamento realizado até então é o suficiente para garantir uma boa qualidade do efluente final.

Na figura 2.7 é possível ver a estrutura por onde passa a água a tratar (a) e também o efluente final (b).



**Figura 2.7** – Tratamento Terciário da ETAR de Chelas a) Passagem do efluente do Tratamento Secundário pelos filtros de areias; b) Efluente final.

## 2.5 Tratamento de lamas

É nesta fase que são tratadas as já referidas lamas primárias e lamas secundárias de forma a tirar-se proveito deste resíduo.

As lamas primárias, provenientes do decantador primário, são direcionadas para um espessador, que, tal como o nome indica, tem o objetivo de espessar a lama. Posteriormente, esta é bombeada para um tanque de lamas mistas.

As lamas secundárias, extraídas do tratamento biológico, entram num flotador, onde é conferida uma consistência mais leve às lamas. Desta forma, estas lamas são arejadas de forma a que subam à superfície e formem agregados que são retirados e enviados também para o tanque de lamas mistas.

Neste tanque, os dois tipos de lamas são misturados e enviados para uma mesa de espessamento de forma a retirar alguma da água presente na lama, facilitando assim a posterior digestão.

No digestor, são proporcionadas as condições ideais para que as bactérias produzam biogás, sendo este utilizado para a produção de energia utilizada na estação.

As lamas digeridas seguem para uma centrífuga, que proporciona uma maior desidratação, sendo depois armazenadas num silo de lamas onde são recolhidas por uma entidade competente. Estas lamas podem mais tarde ser usadas como fertilizantes em campos agrícolas.



**Figura 2.8** - Silos de armazenamento de lamas digeridas com tanques de armazenamento de biogás em plano de fundo.



### 3. Aplicação do controlador *artica4nr*

Apesar de terem sido feitos bastantes progressos no tratamento de água nos últimos anos, algumas ETARs ainda operam em condições não otimizadas. Estas condições são referentes não só à qualidade do efluente final, mas também à eficiência energética no tratamento da água e, para isso, têm sido desenvolvidas e testadas várias formas de automatizar e melhorar estes aspetos.

É também por essa razão que tem sido desenvolvido o projecto a ***artICA4nr*** (*advanced real time - Instrumentation, Control and Automation for nutrient removal*). O seu objetivo é o de efetuar um controlo que permita cumprir os requisitos legais de descarga dos efluentes bem como reduzir os custos energéticos associados à remoção biológica de nutrientes.

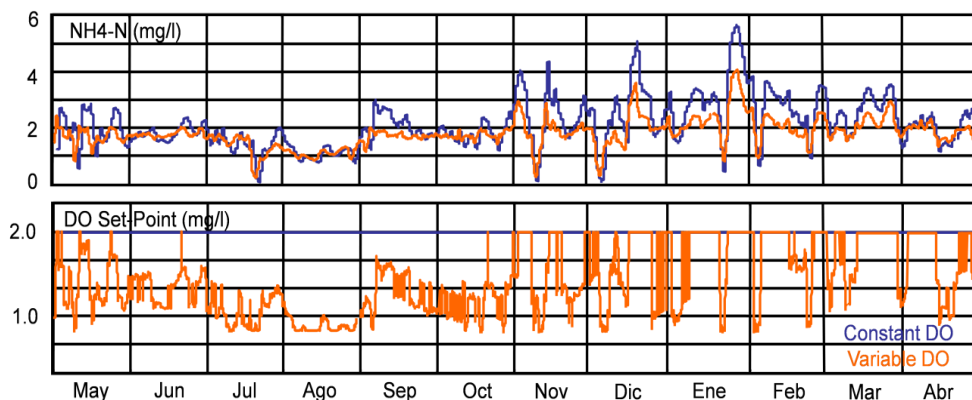
Contudo, a implementação deste tipo de controladores não é de todo fácil neste setor do tratamento de águas por duas fortes razões. Uma delas é a relutância do setor à incorporação de novas soluções que ainda não estão bem consolidadas no mercado e a outra os elevados custos associados e que são dificilmente suportados nesta indústria. Torna-se, por essa razão, fundamental validar estes produtos antes de serem comercializados em larga escala.

O funcionamento do *art-ICA* baseia-se no controlo de vários parâmetros sendo para isso pré-definidos os *set-points* de algumas variáveis do tratamento biológico. Estas variáveis correspondem à concentração de Sólidos Suspensos Totais (SST), à concentração de nitratos ( $\text{NO}_3\text{-N}$ ) na zona anóxica e à concentração de amónia ( $\text{NH}_4\text{-N}$ ) na zona aeróbia.

Os controladores *art-ICA* foram já testados e instalados na ETAR de Galindo e na ETAR de Mekolalde, ambas em Espanha, tendo esta aplicação melhorado a eficiência do processo de tratamento, comparativamente ao período anterior a este tipo de controlo.

No caso de Galindo verificou-se uma redução de 13% no consumo de eletricidade, o equivalente a 140 mil euros anuais, bem como uma redução da concentração de compostos de azoto no efluente final em cerca de 2  $\text{mg}_\text{N}/\text{L}$ . Em termos de emissões equivalentes de  $\text{CO}_2$ , isto correspondeu a uma diminuição de 381 ton. O investimento feito foi recuperado no segundo ano após a instalação.

Ficou bem visível a diminuição da concentração de  $\text{NH}_4\text{-N}$  por ajuste do caudal de arejamento e, conseqüentemente, dos valores de OD (figura 3.1). Ficam assim comprovados os motivos da redução dos custos de arejamento, pois, o caudal de ar é ajustado tendo em conta a necessidade de oxigénio no momento, não existindo por isso desperdício.

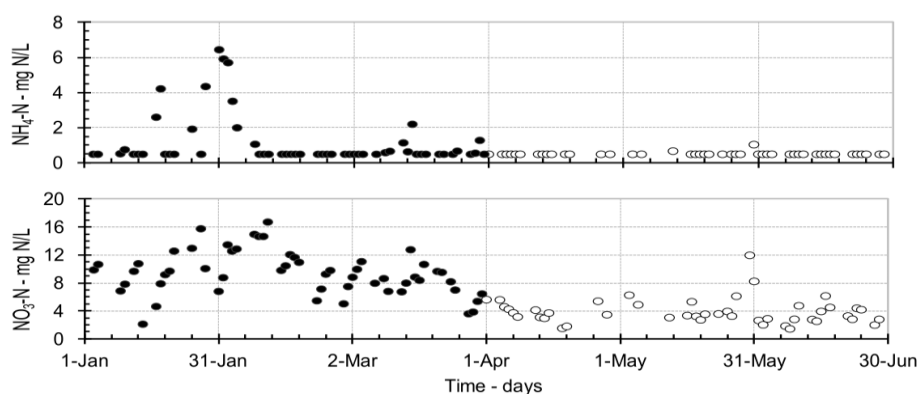


**Figura 3.1** - Gráfico representativo da variação de concentração de  $\text{NH}_4\text{-N}$  e OD por atuação do controlo no ajuste de caudal de arejamento. A azul encontram-se os dados referentes a um constante arejamento e a laranja com variação deste mesmo arejamento. Fonte: “*artICA4nr | Replication of the art-ICA controllers*”.

Adicionalmente, a ETAR de Mekolalde registou também ela uma melhoria significativa na qualidade do seu efluente, no entanto, como tem menores dimensões que a anterior, os resultados não são tão expressivos. Houve uma redução de 20% nos custos energéticos, o equivalente a 6000€ por ano e as emissões de  $\text{CO}_2$  reduzidas em cerca de 20 ton.

Também relativamente à remoção de nutrientes se verificaram melhorias visíveis comparando os períodos antes e após a instalação do *art-ICA* (figura 3.2).

Apesar de serem relativos a épocas do ano diferentes, o que pode influenciar significativamente os resultados numa ETAR, verifica-se que com os controladores *art-ICA* os valores de concentração obtidos são menores e mais estáveis no efluente final.



**Figura 3.2** - Comparação entre o período antes (pontos a preto) e após (pontos a branco) a aplicação dos controladores *art-ICA* na ETAR de Mekolalde. Fonte: “*artICA4nr | Replication of the art-ICA controllers*”.

No entanto, visto ser um setor com uma aceitação difícil a este tipo de alterações, é necessário efetuar mais estudos e provar a sua viabilidade.

Deste modo, os controladores *art-ICA* foram já instalados em Espanha, na ETAR de Navarrosillos e na ETAR de Velilla de San Antonio e ainda na ETAR de Chelas, em Portugal, (local onde este estudo foi realizado), sendo que a escolha destas instalações se deveu ao facto de serem operadas por parceiros deste projeto.

### **3.1 Instalação do controlador na ETAR de Chelas**

Foi inicialmente instalado o controlo referente à concentração de nitratos, seguido pelo de sólidos suspensos totais e, actualmente, a instalação do controlador de amónia encontra-se em fase de finalização. Todos os controlos apenas se encontram instalados numa das linhas da ETAR de Chelas de forma a comparar os resultados obtidos na linha controlada com os resultados obtidos na linha sem o controlo.

#### ***Controlo de SST***

Por forma a manter a concentração de SST no valor de *set-point* definido, é colocada uma sonda na zona aeróbia, através da qual são lidos os valores de SST nesse ponto, e, utilizando um algoritmo, é calculado o volume de lamas que deve ser extraído. Este cálculo é realizado uma vez por dia (com os valores lidos do dia anterior), de forma a que durante esse mesmo dia seja então extraída essa quantidade de lamas.

A título de exemplo, pode-se imaginar que o *set-point* definido é de 4 g/L, ou seja, o objetivo é fazer com que a concentração de SST se mantenha neste valor. Através de um algoritmo é calculado automaticamente o volume de lamas a extrair durante um dia, de forma a que seja atingido este *set-point*. Se os valores médios lidos pela sonda forem inferiores ao *set-point*, então será extraído um volume menor de lamas, de forma a que a concentração aumente. Inversamente, se os valores estiverem acima do *set-point*, então será extraído um volume superior.

De forma a manter o bom funcionamento nesta parte do controlo, são definidos valores limite máximo e mínimo, tanto dos lidos pelas sondas como dos caudais a extrair.

No caso das sondas, se os valores lidos de concentração de SST ultrapassarem esses limites, então, ocorrerá desativação dos controladores *art-ICA*, passando a extração a ser feita de acordo com valores prévios manualmente definidos.

Por outro lado, são também definidos os limites para o volume de lamas a extrair, ou seja, mesmo que pelos cálculos realizados o valor final exceda o limite superior definido (ou inferior

ao menor valor do limite aceite), esse valor não vai ser o utilizado, mas sim o limitante. Isto acontece de forma a prevenir que por leitura menos correta das sondas em alguns momentos do dia o funcionamento do processo seja influenciado de forma negativa.

Estes valores limite foram estudados e ajustados de acordo com o normal funcionamento da ETAR em questão.

O controlo desta variável é importante, pois permite que exista uma adaptação automática de acordo com a concentração de lamas, não sendo necessário um permanente ajuste manual para manter a qualidade do efluente final.

### ***Controlo de Nitratos***

A leitura dos valores de concentração de nitratos é feita por uma sonda colocada na zona anóxica do reator biológico. De forma semelhante aos SST, consoante os valores transmitidos pela sonda, é feito um cálculo automático que redefine o caudal de recirculação de nitratos do fim da zona aeróbia para o início da zona anóxica. No entanto, este cálculo não ocorre uma única vez por dia, mas sim instantaneamente, possibilitando o ajuste da frequência de funcionamento da bomba responsável pela recirculação.

Este cálculo tem, também, por base um *set-point* definido, que corresponde ao valor ótimo pretendido. Quando o valor das sondas está abaixo deste *set-point*, a bomba responsável pela recirculação trabalha a uma frequência maior, ou seja, recircula um caudal maior e, inversamente, para uma concentração acima do *set-point* trabalha a uma frequência menor até se atingir de novo o valor pretendido.

No entanto, a recirculação está condicionada pela capacidade da bomba, pois de acordo com as suas características esta vai ter uma frequência máxima e mínima de funcionamento. No caso de ser necessário funcionar em cada um destes limites, só o tempo fará com que sejam atingidos os valores de concentração de nitratos pretendidos.

Neste controlo também estão definidos limites, mas neste caso apenas para os valores máximos e mínimos que podem ser lidos pelas sondas. De igual forma, se forem passados estes limites, este controlo desativa-se, passando a bomba a funcionar de acordo com um valor constante pré-definido.

### ***Controlador Amónia***

Para este controlador são importantes os valores de concentração de oxigénio dissolvido e de  $\text{NH}_4^+$ . Desta forma, estão colocadas três sondas na zona aeróbia, sendo que duas são referentes aos valores de concentração de oxigénio dissolvido e uma aos de amónia.

O controlo aqui efetuado é um pouco mais complexo do que nas outras variáveis. São definidos valores de *set-point* para o OD e  $\text{NH}_4^+$  e de acordo com os valores emitidos pelas



sondas é ajustado o caudal de arejamento no compressor e ainda nas válvulas presentes na tubagem que levam o ar até à zona aeróbia.

Sendo o arejamento um dos principais responsáveis pelo aumento do valor da fatura energética, este controlador tem um papel fundamental, pois permite regular o caudal de ar que sai do compressor consoante as necessidades para atingir o *set-point* definido, ao contrário do que era feito até então, em que este caudal ou era ajustado manualmente ou então era mantido sempre o mesmo valor, resultando em caudais de ar excessivos para o processo, prejudicando o tratamento das águas residuais e consumindo eletricidade em demasia.

No entanto, e como já foi referido, no momento da realização deste estudo ainda não tinha sido instalado este controlador na ETAR de Chelas e por isso não serão apresentados resultados nem conclusões que permitam validar o funcionamento deste controlador.



## **4. Materiais e métodos**

### **4.1 Calibração de sensores para medição de emissões de N<sub>2</sub>O**

Neste estudo foi utilizado um sensor de gás Clark-Type N<sub>2</sub>O e um microsensor de N<sub>2</sub>O líquido de forma a quantificar as emissões de N<sub>2</sub>O resultantes do tratamento biológico da ETAR de Chelas (Unisense A/S, Denmark) (Marques et al., 2014, 2016).

Ambos os sensores foram ligados a um sistema amplificador (Unisense Environment A/S, Denmark) responsável pela aquisição dos dados lidos pelos sensores.

Para se tornarem mais robustos e resistirem ao impacto e às condições de uma estação de tratamento de águas residuais, estes sensores foram previamente adaptados (Marques et al., 2016). Para que possam ser utilizados, têm de ser polarizados durante aproximadamente 12 horas (no local onde se procede à sua calibração), conforme as instruções do fabricante (Unisense, 2014)(Marques et al., 2014, 2016).

#### **4.1.1 Sensor de N<sub>2</sub>O gasoso**

Depois de polarizar à temperatura ambiente, o sensor de gás é colocado num vaso isolado e este imerso em água a 20°C onde é deixado por 24 horas (a temperatura constante). Após este período de tempo, confirma-se o isolamento do sistema (figura 4.1) relativamente a fugas de gás e, caso essas fugas sejam inexistentes, o sensor é deixado a estabilizar durante 30 a 60 minutos.

De seguida é feita passar uma corrente de N<sub>2</sub> durante 2 minutos de forma a “limpar” o sistema (passo 1).

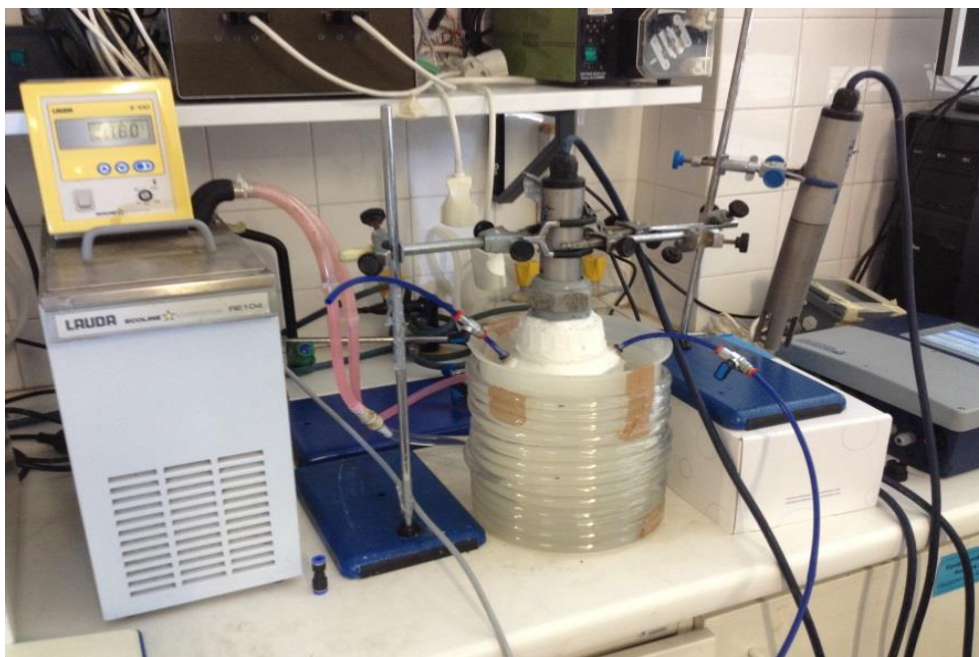
Para iniciar o processo de calibração com diversas concentrações é passada, no sistema uma corrente de N<sub>2</sub> (0ppm) durante 5 minutos, seguidos de 30 minutos de pausa (passo 2).

Ao fim desse período é repetido o procedimento acima descrito (passos 1 e 2) para as concentrações de 25 ppmv, 200 ppmv e 1000 ppmv (passo 3).

Finalizada a calibração a 20°C, a temperatura do banho é reduzida para 10°C, sendo que após se atingir esta temperatura se deve esperar 30 minutos (por questões de estabilização). Em seguida são repetidos os passos 1, 2 e 3.

Por fim é realizada a calibração a 30°C repetindo novamente os passos 1, 2 e 3.

Após esta calibração, e com os valores médios registados para cada concentração e temperatura, é possível obter os parâmetros indicados na equação 1 (Secção 1.3.2), que permitem a conversão dos valores percentuais, registados pelo sensor, para unidades de ppmv.



**Figura 4.1** - Sistema de calibração do sensor de  $N_2O$  gasoso colocado em banho de refrigeração.

#### **4.1.2 Sensor de $N_2O$ líquido**

O primeiro passo de calibração deste sensor é a polarização, deixando para isso o sensor à temperatura ambiente durante 24 horas.

Após esse período de polarização, o sensor é mergulhado em 500 mL de água destilada à temperatura ambiente. De forma a homogeneizar a medição da concentração em toda a superfície, o sensor é cuidadosamente agitado.

Após se atingir a estabilidade do sensor para aquela concentração, por observação dos valores registados no sistema amplificador, descarta-se a água já utilizada, renovando os 500 mL de água destilada. A esta nova quantidade de água, é adicionado lentamente 0.5 mL de uma solução fornecida pela Unisense Environment, com o objectivo de se obter uma concentração final na solução de 0.75 Nmg/L  $N_2O$ . No momento da adição da solução, o sensor deve estar dentro de água sob cuidadosa agitação.

Após se verificar que foi atingido um valor máximo para uma concentração de 0.75 Nmg/L  $N_2O$  seguido de um decréscimo acentuado destes valores, a solução é deitada fora, adicionando-se novos 500 mL de água destilada e adicionando, desta vez, 1.0 mL da solução fornecida pela Unisense Environment, com o objetivo de se atingir uma concentração final de 1.50 Nmg/L  $N_2O$ .

Esta variação de valores registados pelo sensor corresponde à acumulação de  $N_2O$  na fase líquida (pico máximo) e posterior libertação sob a forma gasosa devido à agitação proporcionada (decrécimo nos valores registados).

Para a concentração de 1.50 Nmg/L N<sub>2</sub>O, verifica-se, mais uma vez, o valor máximo atingido e fica assim finalizada a calibração deste sensor, podendo traçar-se o gráfico respetivo aos picos máximos.

Desta representação obtém-se uma equação linear (equação 2), que permite através dos parâmetros  $m$  e  $b$  converter os valores percentuais registados pelo sensor em unidades de concentração (mg N<sub>2</sub>O/L).

$$y = m * x + b \quad (2)$$

- $y$  – valores medidos pelo sensor líquido (%)
- $x$  – concentração de N<sub>2</sub>O (mg N<sub>2</sub>O/L)

## 4.2 Medição e cálculo de emissões de N<sub>2</sub>O

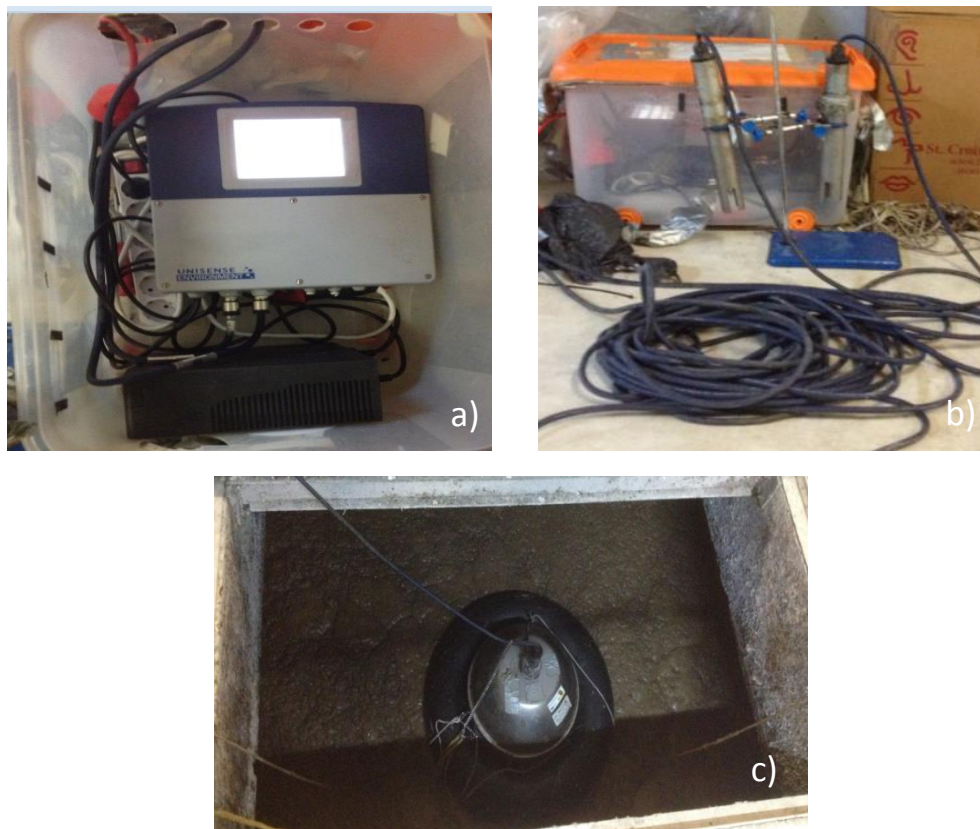
Após as calibrações realizadas para cada um dos sensores, é então possível avançar para a monitorização das emissões de N<sub>2</sub>O na estação de tratamento de águas residuais.

Neste caso em particular, trata-se de uma ETAR com um influente essencialmente de cariz doméstico e onde foi montado um sistema de monitorização em cada um dos reatores biológicos. No entanto, por limitação de equipamento (sensores), esta monitorização foi realizada faseadamente em cada uma das zonas abrangidas por esta etapa do tratamento.

O tratamento biológico na ETAR de Chelas é composto por dois reatores anóxicos, cada um deles com um volume total de 3000 m<sup>3</sup>, sucedidos por dois reatores aeróbios de 5950 m<sup>3</sup>. A partir deste ponto, de forma a facilitar a denominação do processo, o conjunto 1 composto por um reator anóxico e um reator aeróbio será denominado por linha 1, enquanto que o conjunto 2, composto por um reator anóxico e um reator aeróbio, onde o *art-ICA* é aplicado, será chamado de linha 2. Ambas as linhas possuem as mesmas características em termos de tamanho de reatores.

O oxigénio fornecido à zona aeróbia é feito com recurso à injeção de um caudal de arejamento total de 8000 m<sup>3</sup>/h, que é dividido de forma semelhante para as duas linhas, ou seja, são fornecidos cerca de 4000 m<sup>3</sup>/h de ar a cada linha.

Relativamente ao sistema de monitorização, este é composto por uma campânula comercial (AC 'SCENT®Flux Hood, USA) com  $0.13 \text{ m}^2$  de área e ao qual é acoplada uma bóia de forma a que a campânula flutue quando colocada nos reatores (Marques et al., 2016). No topo da campânula é inserido o sensor de  $\text{N}_2\text{O}$  gasoso de forma a que não entre em contacto com a fase líquida, ao passo que o sensor de  $\text{N}_2\text{O}$  líquido é mergulhado no licor misto (figura 4.2).



**Figura 4.2** - Sistema de monitorização das emissões de  $\text{N}_2\text{O}$ . a) Amperímetro de recolha de dados transmitidos pelas sondas; b) Sondas de gás e líquido fora dos reatores biológicos; c) Sistema de campânula e respetivas sondas.

No entanto, quando a colocação é feita no reator anóxico, é necessário o cuidado adicional de anexar à campânula um tubo conectado a uma bomba de vácuo para garantir a extração do ar dentro da campânula (figura 4.3).



**Figura 4.3** - Campânula colocada no reator anóxico com tubo para extrair o ar no topo da campânula.

Antes de iniciar todo o processo de monitorização, as duas sondas foram colocadas a polarizar ao ar, durante pelo menos um dia, no local da realização do estudo.

Já dentro de cada um dos reatores, este sistema foi instalado durante uma semana, ficando a monitorizar o desempenho do tratamento biológico relativo a emissões de  $N_2O$ .

O cálculo do  $N_2O$  gasoso emitido na fase aeróbia é feito através da equação 3 (Marques et al., 2016):

$$N_2O_{\text{gasoso emitido (aeróbio)}} = \left[ \sum (C_{N_2O} * Q_{\text{arejamento}} * \Delta t) \right] \quad (3)$$

onde,

- $N_2O_{\text{gasoso emitido (aeróbio)}}$  –  $N_2O$  gasoso emitido no reator aeróbio (mg N- $N_2O$ );
- $C_{N_2O}$  (mg N- $N_2O$  m<sup>3</sup>) =  $C_{N_2O}$  (ppmv  $N_2O$ ) \*  $\frac{1}{0.08205}$  (atm L mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) \*  $\left(\frac{28}{T(K)}\right)$ ;
- $Q_{\text{arejamento}}$  – arejamento proporcionado ao reator aeróbio (m<sup>3</sup> d<sup>-1</sup>);
- $\Delta t$  - intervalo de tempo durante o qual foram monitorizadas as emissões (d);

Enquanto que na fase anaeróbia as emissões gasosas são calculadas através da equação 4 (Marques et al., 2016):

$$N_2O_{gasoso\ emitido\ (anóxico)} = \left[ \left( \sum (C_{N_2O} * Q_{in(sem\ arejamento)} * \Delta t) \right) * \left( \frac{A_{tanque}}{A_{campânula}} \right) \right] \quad (4)$$

em que,

- $N_2O_{gasoso\ emitido\ (anóxico)}$  –  $N_2O$  gasoso emitido no reator anóxico (mg N- $N_2O$ );
- $Q_{in(sem\ arejamento)}$  (L/min) – caudal de gás bombeado para análise (0.5 L/min);
- $A_{tanque}$  – área do tanque anóxico (m<sup>2</sup>);
- $A_{campânula}$  – área da campânula (m<sup>2</sup>);

### 4.3 Recolha e análises químicas de amostras

De forma a avaliar a eficiência do tratamento biológico em termos de remoção de nutrientes, e a sua relação com as emissões de  $N_2O$ , foram recolhidas amostras regularmente durante os períodos em que esteve instalado o sistema de monitorização no tratamento biológico, tanto na linha 1 como na linha 2.

As amostras recolhidas nos locais considerados de maior importância no tratamento biológico (influyente, reatores anóxico e aeróbio, desgaseificador, recirculação de lamas e efluente do tratamento secundário), foram centrifugadas a 11000 rpm durante 3 minutos. Após centrifugação foi recolhido e filtrado o sobrenadante, com auxílio de filtros de 0,2  $\mu$ m.

A análise química foi realizada com o auxílio de um equipamento que tem por base a leitura de absorvâncias por um método colorimétrico (*Skalar 5100, Skalar Analytical, The Netherlands*).



## 5. Resultados e discussão

Neste capítulo serão discutidos os resultados obtidos nas diversas etapas realizadas na ETAR de Chelas, bem como será avaliado o desempenho das sondas destinadas ao controlo efetuado pelo *art-ICA*.

Resumidamente, a necessidade da realização deste estudo surgiu do facto de ser pertinente verificar se a instalação do controlo *art-ICA* poderá estar a afetar de forma negativa o processo de tratamento biológico da ETAR de Chelas.

A investigação em causa neste estudo foca-se, por isso, numa campanha realizada durante o mês de junho e julho nesta ETAR, sendo os resultados obtidos ainda comparados com os de um outro estudo realizado, em novembro de 2015, na mesma ETAR.



**Figura 5.1** - Ilustração representativa do tratamento biológico na ETAR de Chelas. Em novembro de 2015 foi iniciada a recirculação de nitratos em ambas as linhas, permitindo assim a ocorrência da reação de desnitrificação. Em janeiro de 2016 foi instalado o controlo *art-ICA* na linha 2 de forma a controlar automaticamente o caudal de recirculação de nitratos. Mais tarde, foi instalado o controlo do volume de lamas a extrair, estando os dois a funcionar no período da campanha efetuada em junho/julho 2016.

### 5.1 Calibração dos sensores de $\text{N}_2\text{O}$ líquido e gasoso (Campanha – junho/julho 2016)

#### 5.1.1 Sensor de $\text{N}_2\text{O}$ gasoso

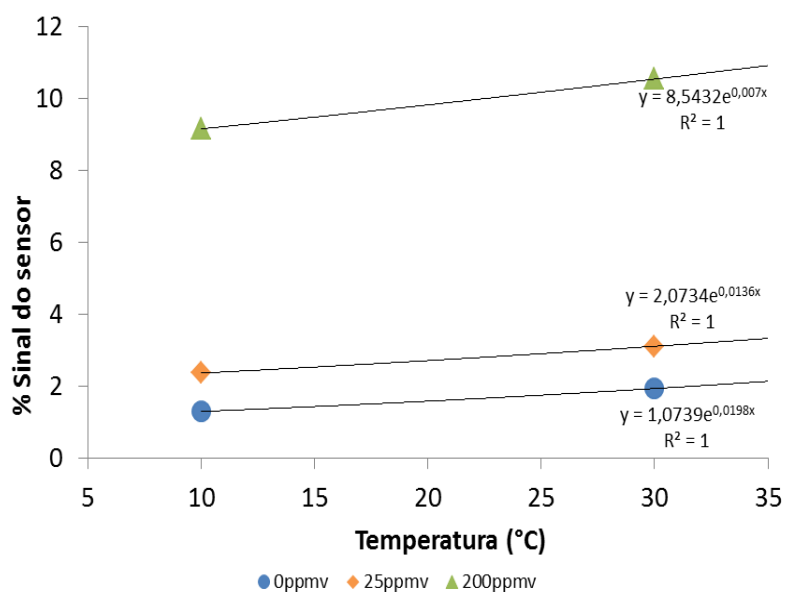
Para dar início a esta campanha na ETAR de Chelas calibrou-se o sensor de  $\text{N}_2\text{O}$  gasoso, tal como descrito na secção 4.1.1.

No entanto, os resultados relativos à temperatura de  $20^\circ\text{C}$  nesta calibração não seguiram a tendência esperada e, por isso, não foram utilizados para efeitos de cálculo (figura 5.2).

Ainda, por não se justificar a utilização de uma concentração de  $\text{N}_2$  de 1000 ppmv, visto não ser expectável medir valores tão elevados na ETAR em questão, esta não foi utilizada no processo de calibração e, consequentemente, não foi englobada no cálculo para a obtenção

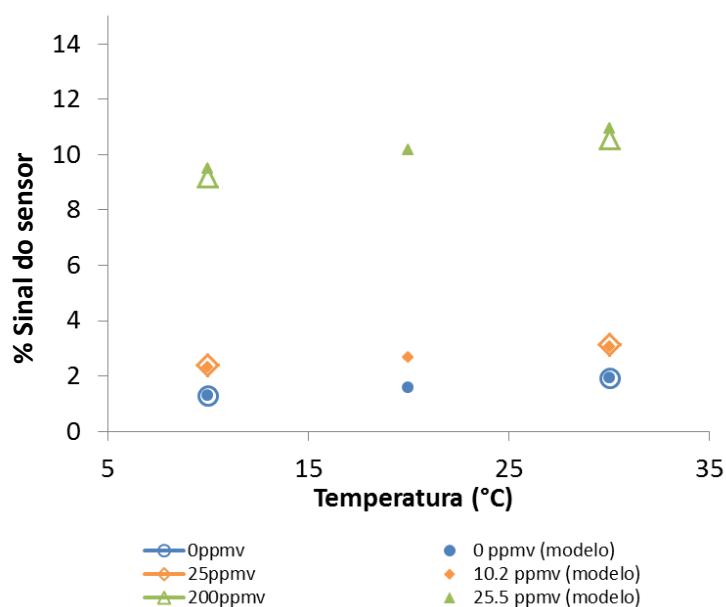
dos parâmetros de ajuste da equação 1 (secção 1.3.2). Parâmetros estes que foram:

$a = 1.0739$ ;  $b1 = 0.039103$ ;  $a2 = 0.0198$ ;  $b2 = 0.00465$ .



**Figura 5.2** - Variação exponencial do sinal do sensor para três diferentes misturas de  $N_2O$  gasoso (0ppmv, 25ppmv, 200ppmv), como função da temperatura numa gama de 10-30 °C.

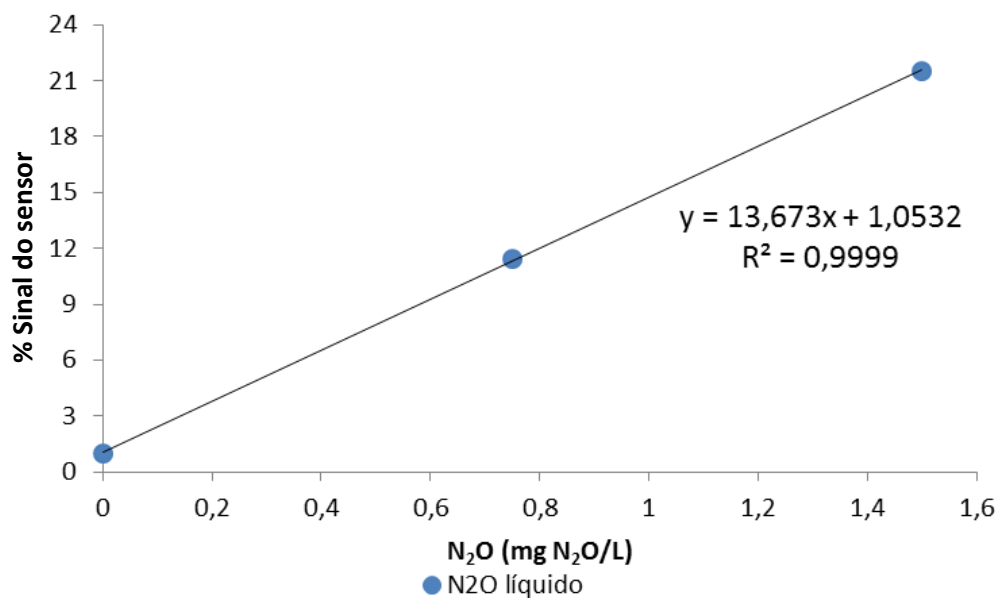
Após a calibração, verifica-se uma linearidade entre os valores obtidos e é visível uma aproximação entre o sinal previsto pelo modelo e aquele que é realmente medido pelo sensor, mostrando assim que o sensor responde corretamente a uma ampla gama de concentrações de  $N_2O$  (figura 5.3).



**Figura 5.3** - Valores medidos (símbolos em aberto) e previstos (símbolos fechados) para as concentrações de 0, 25 e 200 ppmv.

### 5.1.2 Sensor de N<sub>2</sub>O líquido

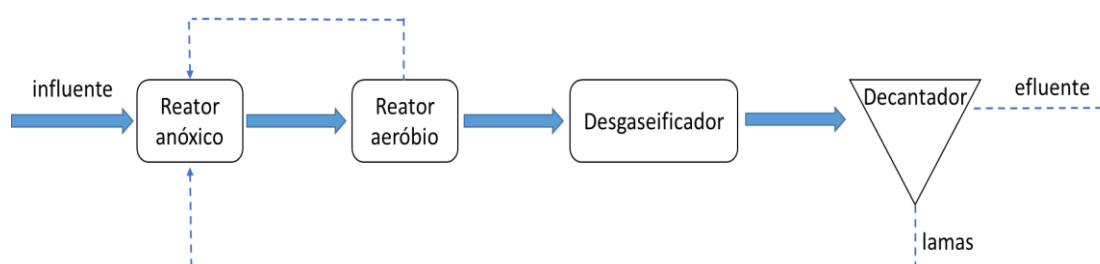
Após a calibração do sensor líquido, são obtidos os parâmetros que permitem calcular a concentração de N<sub>2</sub>O na fase líquida, parâmetros esses ( $m = 13.673$  e  $b = 1.0532$ ) que dão origem a uma equação linear ( $y = 13,673 * x + 1,0532$ ) (figura 5.4).



**Figura 5.4** – Representação gráfica da calibração do sensor de medição de N<sub>2</sub>O líquido a três concentrações diferentes (0 Nmg/L N<sub>2</sub>O; 0.75 Nmg/L N<sub>2</sub>O; 1.50 Nmg/L N<sub>2</sub>O) e a uma temperatura de 20°C.

## 5.2 Emissões de N<sub>2</sub>O (Campanha – junho/julho 2016)

Na campanha de monitorização realizada na ETAR de Chelas, o procedimento foi um pouco diferente do estudo anterior (novembro de 2015). Desta vez, com o intuito de uma comparação de eficiências da linha sem controlo e com controlo, foi feita uma monitorização em ambas as linhas (linha 1 e linha 2), de forma alternada, com uma duração de, sensivelmente, 7 dias em cada uma das zonas. O tratamento biológico é, essencialmente, constituído por um reator anóxico, um reator aeróbio, um desgaseificador e um decantador secundário (figura 5.5).



**Figura 5.5** – Esquema simplificado do tratamento biológico da ETAR de Chelas.

O sistema foi inicialmente colocado no reator aeróbio da linha 2, seguindo depois para o reator anóxico da mesma linha. Após este período, o equipamento de monitorização foi transportado para o reator anóxico da linha 1 e, por fim, para o reator aeróbio desta linha (tabela 5.1).

Para cada zona de monitorização foram retiradas amostras, cujos resultados serão discutidos relativamente ao seu efeito nas emissões de N<sub>2</sub>O.

**Tabela 5.1** - Tabela com as zonas de monitorização e respetivos períodos.

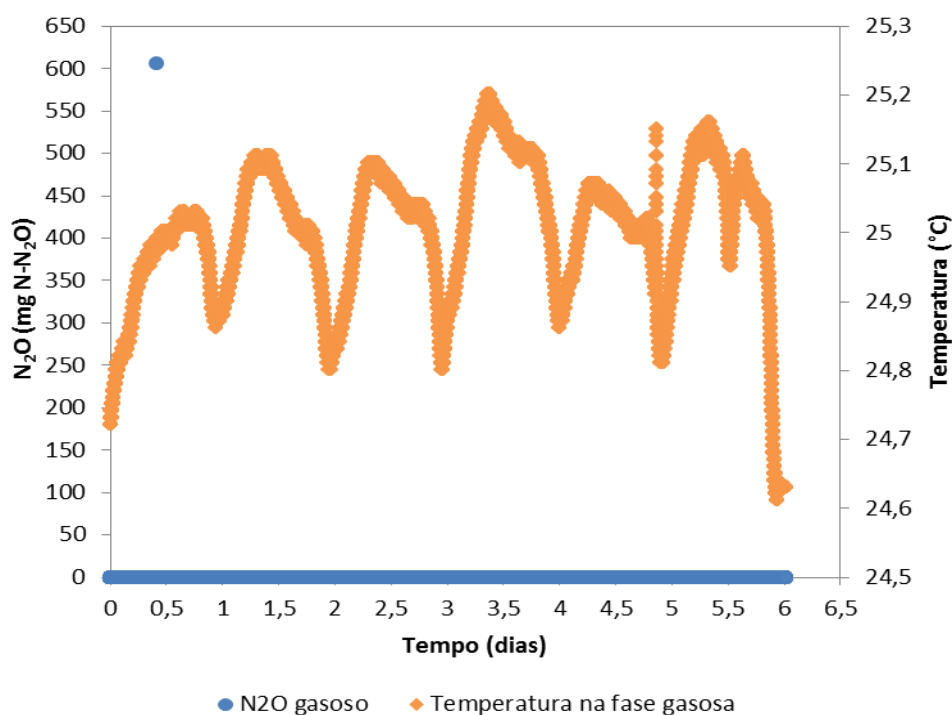
Zona de monitorização	Períodos da campanha
Reator aeróbio – linha 2	<i>a</i>
Reator anóxico – linha 2	<i>b</i>
Reator anóxico – linha 1	<i>c</i>
Reator aeróbio – linha 1	<i>d</i>

### 5.2.1 Reator aeróbio linha 2

Durante o período *a*, em que o reator aeróbio da linha 2 esteve sob monitorização, não se verificaram emissões de  $N_2O$  na fase gasosa (figura 5.6). Há apenas a existência de um ponto isolado em que se verifica um valor elevado de concentração, mas que pode ser ignorado por corresponder à libertação de uma maior quantidade de  $N_2O$  de uma só vez, que se encontrava acumulada na fase líquida, ou então por erro na leitura do sensor.

Tendo em conta que as emissões de  $N_2O$  são sempre nulas no caso da fase gasosa, isso não permite tirar conclusões acerca da influência da temperatura nestas emissões. É de salientar que o facto de as características do influente não serem constantes (devido à falta de um tanque de equalização) dificulta também a análise da influência da temperatura na libertação de  $N_2O$ .

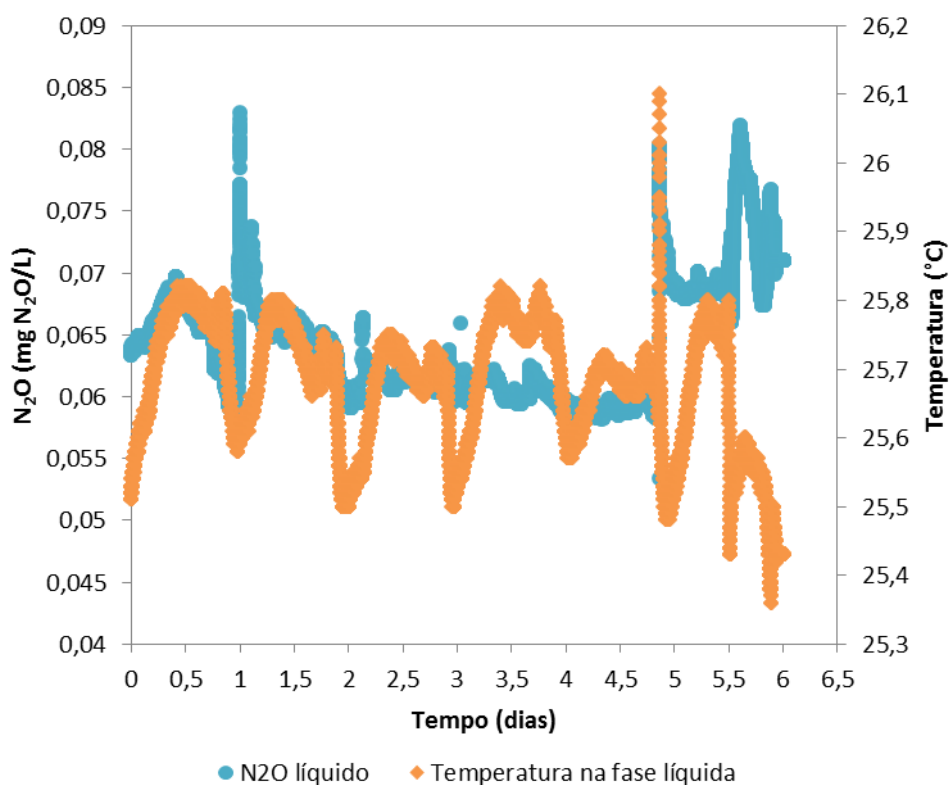
No entanto, é óbvio que as oscilações de temperatura são provocadas pela mudança do período diurno para noturno. Apesar de se poderem esperar variações mais bruscas, é natural que estas não ocorram, pois em primeiro lugar esta monitorização foi realizada na época de Verão, resultando assim em variações de temperatura menores entre o dia e a noite. A outra razão é o facto de os reatores biológicos não se encontrarem ao ar livre, o que faz com que o controlo de temperatura seja maior, levando a uma menor oscilação da temperatura.



**Figura 5.6** – Representação das emissões de  $N_2O$  e de temperatura durante o período de monitorização *a* no reator aeróbio da linha 2, pelo sensor de  $N_2O$  gasoso.

Ainda nesta zona do tratamento biológico, devido ao arejamento, não são esperadas elevadas concentrações de  $N_2O$  na fase líquida, sendo precisamente isso o verificado (figura 5.7).

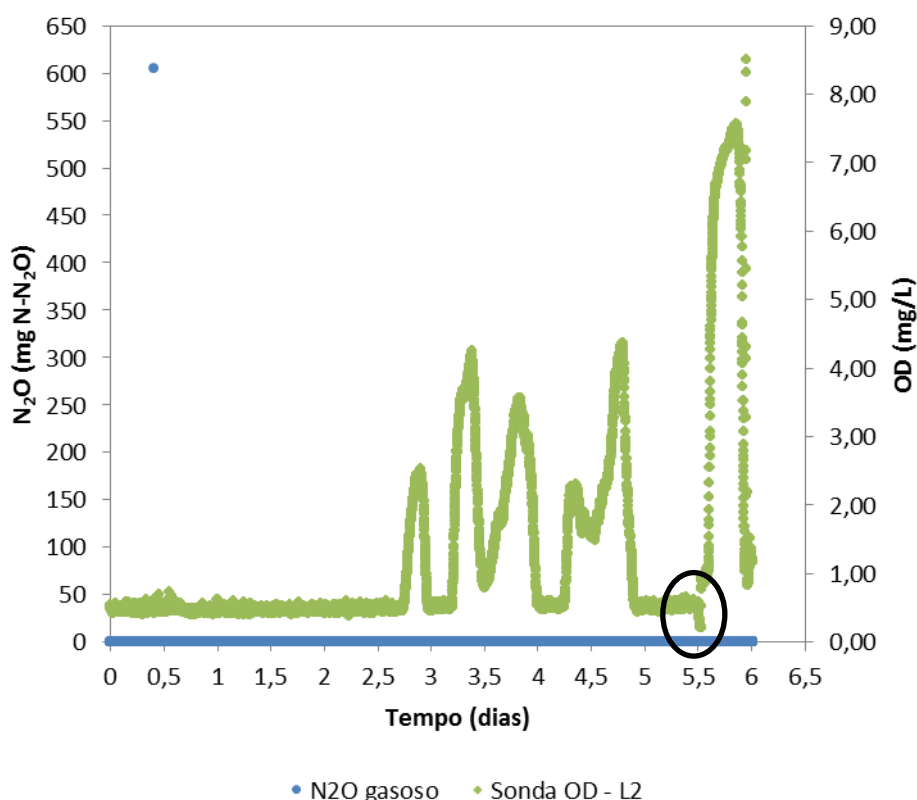
Não é também possível relacionar a variação de temperatura com a concentração de  $N_2O$  na fase líquida. Isto, mais uma vez, pelo facto de não existir um tanque de equalização e assim o perfil de concentração e temperatura variam de acordo com os períodos em que ocorrem mais descargas.



**Figura 5.7** - Representação da concentração de  $N_2O$  e de temperatura durante o período de monitorização *a* no reator aeróbio da linha 2, pelo sensor de  $N_2O$  líquido.

Um parâmetro que pode ajudar a perceber a influência do arejamento nas emissões de  $N_2O$  é a concentração de OD na fase aeróbia. No entanto, também não foi possível considerar este factor, visto não se terem observado emissões sob a forma gasosa, mesmo havendo variações bruscas na concentração de OD (figura 5.8). Assim, como as emissões de  $N_2O$  medidas ao longo deste período *a* foram constantemente nulas, surge a hipótese de as emissões serem abaixo do limite de deteção mínimo do sensor.

É também possível observar que, aproximadamente no dia 6, existiu um pico na concentração de oxigénio. O motivo para isto ter acontecido prende-se com o facto de ter havido uma falha de energia na ETAR que culminou na paragem dos compressores (assinalada na figura 5.8). No momento de serem reativados manualmente, foi definido, por erro técnico, um caudal de arejamento bastante superior ao necessário, o que originou altos valores de oxigénio dissolvido e além das necessidades de arejamento (figura 5.8).



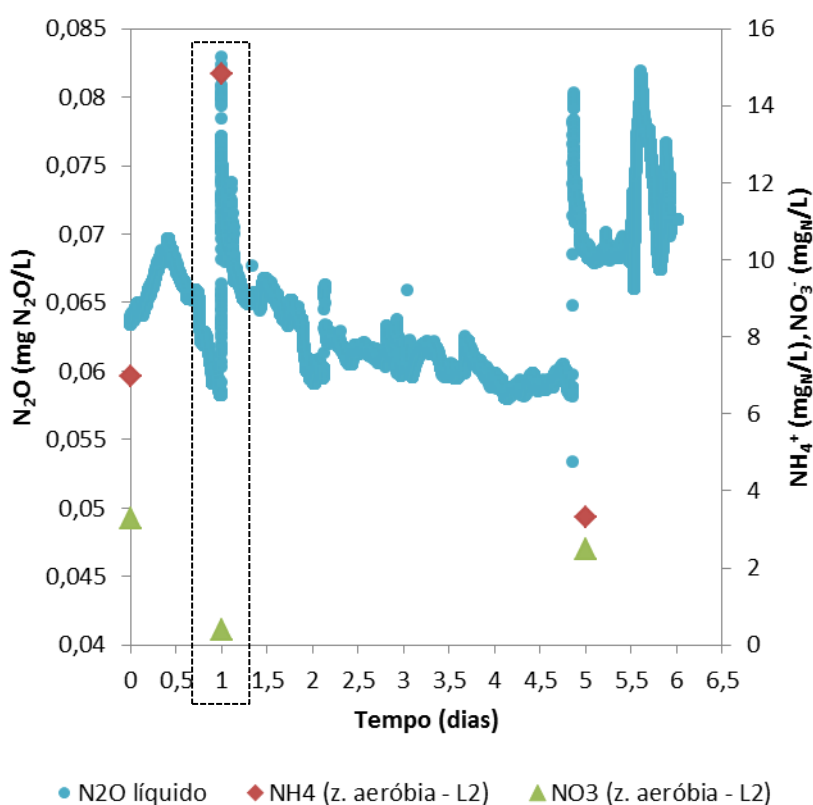
**Figura 5.8** - Representação das emissões de  $N_2O$  e de concentração de OD durante o período de monitorização *a* no reator aeróbio da linha 2. As emissões de  $N_2O$  correspondem às medidas pelo sensor gasoso enquanto que as concentrações de oxigénio dissolvido correspondem às registadas pelas sondas pertencentes ao controlo *art-ICA*.

Numa análise à concentração de  $NH_4^+$  e  $NO_3^-$  presente no reator aeróbio, aquando o momento da monitorização, é possível observar que as concentrações no momento zero são de 7  $mg_N/L$  para a amónia e de 3  $mg_N/L$  para os nitratos (figura 5.9). No dia 1, verificou-se uma

grande diferença de valores de nitratos e amónia, sendo que o valor da amónia subiu para 15 mg<sub>N</sub>/L, enquanto que os valores de nitratos baixaram para, aproximadamente, 0 mg<sub>N</sub>/L. Dessa forma é possível evidenciar a não ocorrência do processo de nitrificação neste momento. É ainda importante salientar que o facto de não ter ocorrido uma nitrificação completa, por excesso de  $\text{NH}_4^+$ , pode levar a uma grande formação de nitritos, e consequentemente à formação de  $\text{N}_2\text{O}$ . Mais tarde, no dia 5, verificaram-se concentrações de nitratos e amónia muito semelhantes, podendo concluir-se que o processo de nitrificação estava a ocorrer.

De forma geral, a reação biológica de nitrificação ocorreu completamente e, pelo facto dos valores de concentração de  $\text{NO}_3^-$  nesta zona do reator estarem dentro dos parâmetros previstos, leva a crer que também a desnitrificação ocorreu completamente durante este período. Caso contrário, seriam registadas concentrações de  $\text{NO}_3^-$  mais altas.

Tendo em conta estes fatores, é natural não existir acumulação de  $\text{N}_2\text{O}$  na fase líquida, à exceção do dia 1 e do período final de monitorização que, tal como evidenciado, se deveu a um excessivo caudal de arejamento (Kampschreur et al., 2009).



**Figura 5.9** - Representação da concentração de  $\text{N}_2\text{O}$  na fase líquida do reator aeróbio da linha 2 e das concentrações de  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NO}_3^-$  resultantes do processo de amostragem durante o período  $\alpha$ .

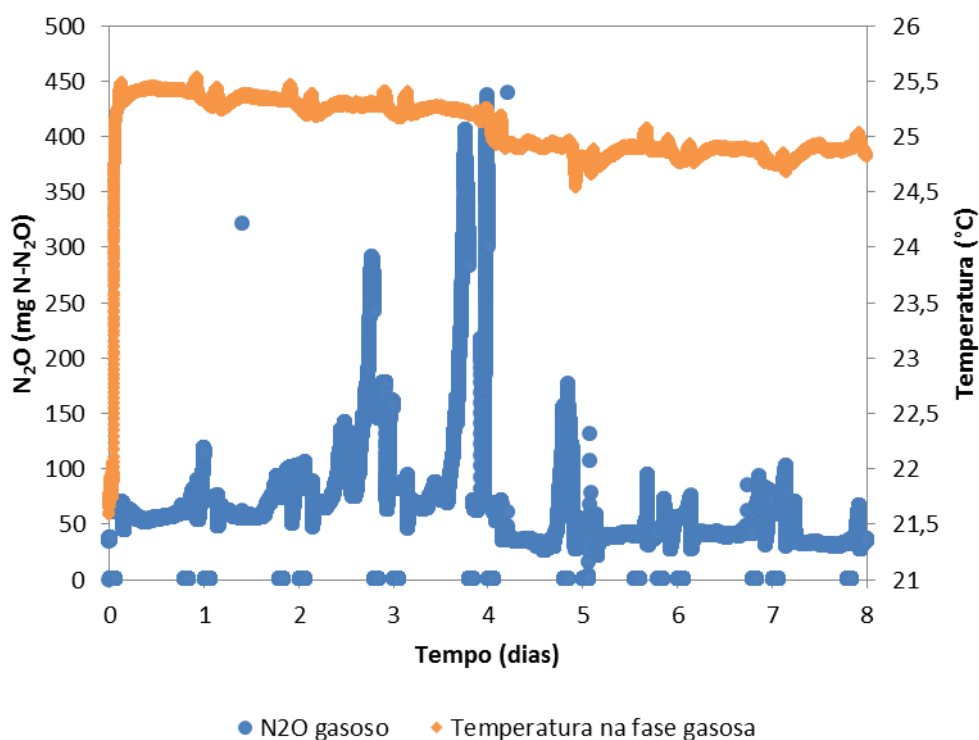


Estes resultados tornam possível a comparação com o estudo efetuado em novembro de 2015. Em ambos os casos, a monitorização das emissões de  $N_2O$  foi feita no reator aeróbio da linha 2.

No entanto, como já referido, em novembro de 2015 ainda não se encontrava instalado o *art-ICA* na linha 2 e a recirculação de nitratos tinha acabado de ser implementada, dando por isso origem à desnitrificação. Assim, uma vez que as bactérias ainda não estão seleccionadas para reduzir os nitratos a azoto, é expectável que existam bastantes emissões de  $N_2O$ .

Como é possível observar (figura 5.10), as emissões de  $N_2O$  na fase gasosa em novembro de 2015 são bastante mais elevadas, quando comparadas às emissões registadas em junho/julho 2016 que, como registado, foram nulas.

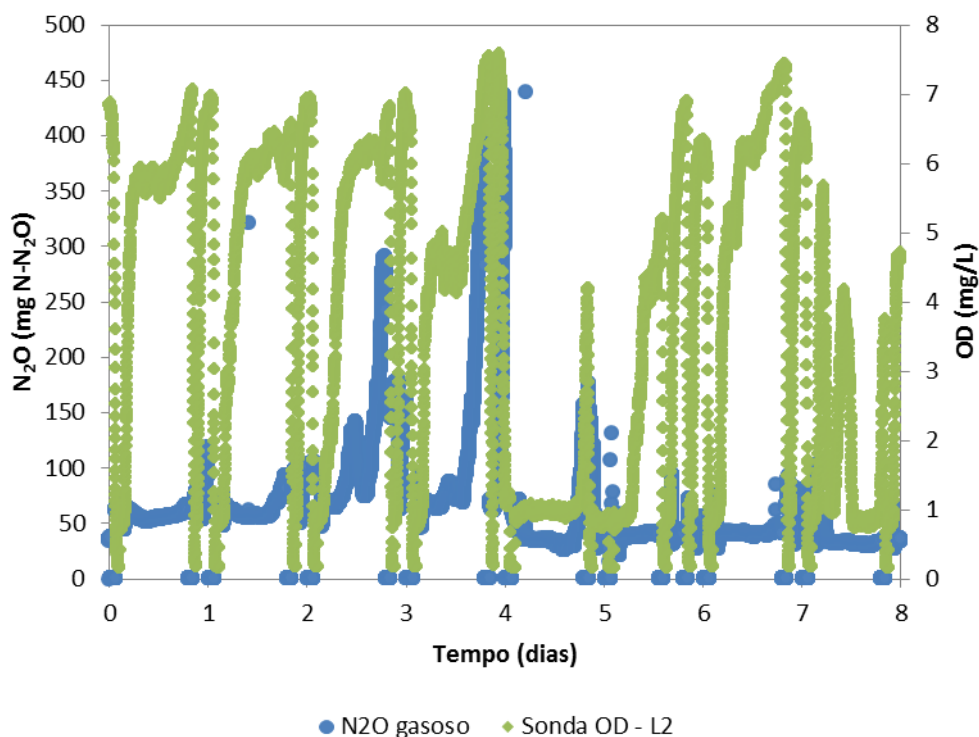
Contudo, não é possível fazer uma relação entre as emissões de  $N_2O$  e a temperatura, uma vez que as variações de temperatura são ligeiras, ao contrário da variação de emissões de  $N_2O$ . Este facto sugere a existência de um outro factor para influenciar desta forma o perfil de emissões de  $N_2O$ .



**Figura 5.10** - Representação das emissões de  $N_2O$  e de temperatura durante o período de monitorização em novembro de 2015 no reator aeróbio da linha 2, pelo sensor de  $N_2O$  gasoso.

Dessa forma, para tentar perceber qual o parâmetro que influencia as emissões de  $N_2O$ , recorreu-se à análise das concentrações de oxigénio dissolvido presente no reator aeróbio da linha 2 durante este período (figura 5.11). Como se verifica, a existência de emissões de  $N_2O$  na fase aeróbia é devido ao arejamento fornecido a este reator. Nos momentos em que há paragem do compressor, e por isso concentração de OD nula, também as emissões de  $N_2O$  são nulas, uma vez que este composto fica acumulado na fase líquida. Pelo contrário, durante o período de arejamento há registo de valores de emissão de  $N_2O$ , uma vez que a presença de oxigénio causa o *stripping*.

As paragens no arejamento verificadas durante este período, devem-se ao facto de, por questões de poupança de energia na ETAR e por a existência de um caudal de arejamento excessivo, os períodos de arejamento foram intercalados com períodos de pausa.



**Figura 5.11** - Representação das emissões de  $N_2O$  e de concentração de OD durante o período de monitorização novembro de 2015 no reator aeróbio da linha 2. As emissões de  $N_2O$  correspondem às medidas pelo sensor gasoso enquanto que as concentrações de oxigénio dissolvido correspondem às registadas pelas sondas da ETAR.

Assim, pode-se concluir, comparando os resultados obtidos nos dois períodos de monitorização (novembro 2015 e junho/julho 2016), que o facto de em novembro se ter iniciado a recirculação de nitratos na ETAR fez com que se iniciasse a reação de desnitrificação. Como as bactérias ainda não estavam totalmente seleccionadas para esta reação e os

nitritos/nitratos estavam em excesso para a quantidade de carbono orgânico fornecido, isto resultou numa incompleta reação de desnitrificação e consequente formação de  $N_2O$ .

Um outro factor para se verificarem emissões de  $N_2O$  durante o estudo de novembro de 2015, é o facto de terem sido feitas paragens no arejamento. O facto de ocorrerem estas paragens faz com que as bactérias nitrificantes, por via da nitrificação desnitrificada, utilizem os nitritos como recetor de eletrões, em detrimento do pouco oxigénio presente, conduzindo assim à formação de  $N_2O$ .

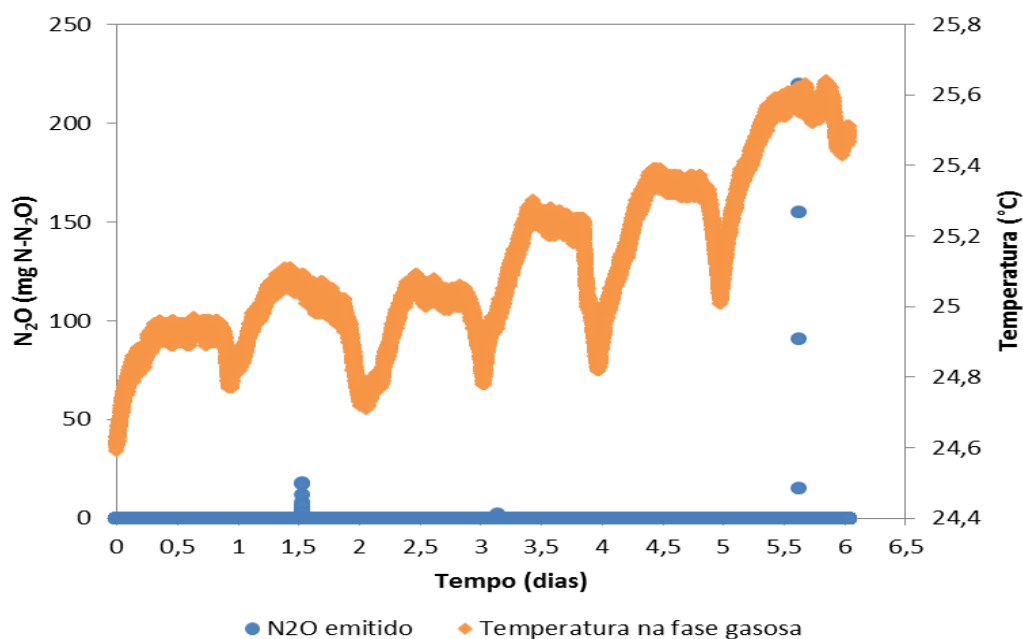
### 5.2.2 Reator anóxico linha 2

Sendo já verificada a inexistência de emissões de  $N_2O$  sob forma gasosa no reator aeróbio, tornou-se pertinente perceber o que acontece no precedente reator anóxico em termos de formação de  $N_2O$ . Tornou-se importante avaliar a ocorrência da formação deste gás, ou se ocorrendo não era libertada.

Para isso, e tal como planeado, foi instalado o sistema de monitorização no reator anóxico da linha 2 – período *b* – tendo o cuidado de acoplar à campânula o tubo ligado à bomba de extração de ar de forma a que seja possível o sensor de medição da fase gasosa registar as emissões de  $N_2O$ , uma vez que não existe arejamento.

Neste reator, apesar de igualmente se monitorizar a fase gasosa (figura 5.12), o foco principal foi avaliar o desempenho do sensor na fase líquida.

Apesar da existência isolada de picos de emissão de  $N_2O$  sob a forma de gás (figura 5.12), estes são possivelmente resultado da presença inadvertida de ar nesta zona do reator que fez libertar algum  $N_2O$  acumulado no líquido. Em condições normais, pela ausência de arejamento, não é espectável a existência de emissões na fase gasosa, a não ser pela presença de agitação mecânica que, quando demasiado elevada, provoca a libertação das partículas de  $N_2O$  acumuladas na fase líquida. Uma outra razão possível, é a influência do processo de amostragem, uma vez que quando são retiradas as amostras para análise são provocadas oscilações à campânula e ao licor misto que podem provocar esta libertação de  $N_2O$ .

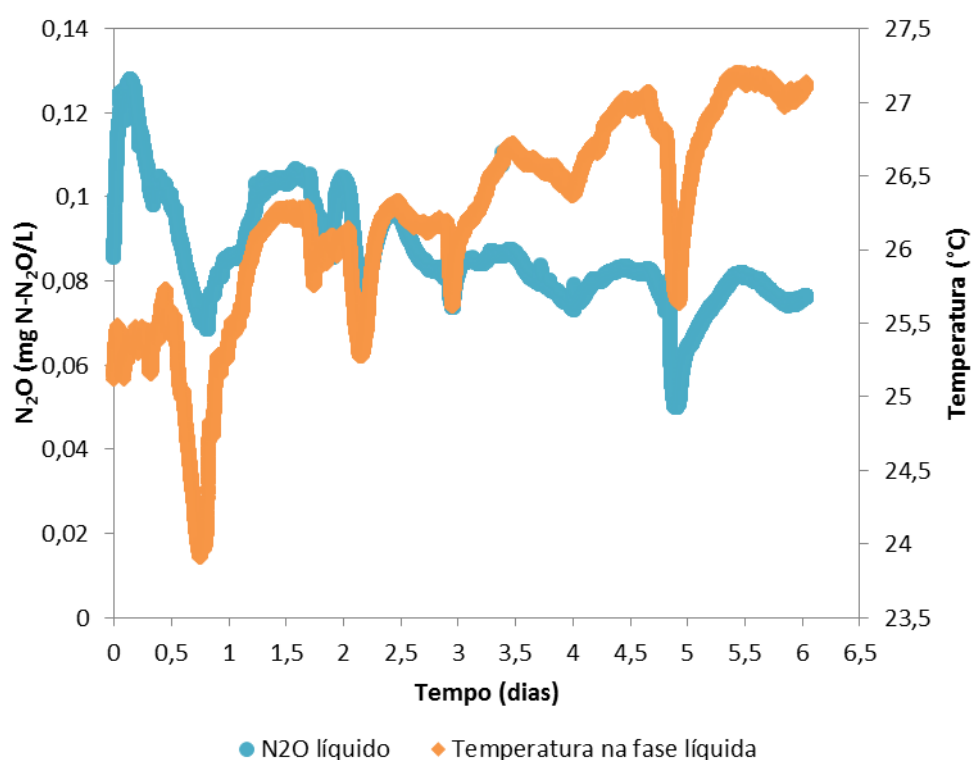


**Figura 5.12** - Representação das emissões de  $N_2O$  e de temperatura durante o período de monitorização *b* no reator anóxico da linha 2, pelo sensor de  $N_2O$  gasoso.

Em todo o caso, o que mais importa realçar é a baixa concentração de  $N_2O$  na fase líquida (figura 5.13). Apesar de a monitorização do reator aeróbio e do reator anóxico ser relativa a períodos de tempo diferentes, a concentração de  $NH_4^+$  e  $NO_3^-$  influente foi semelhante em ambos os períodos (cerca de 50  $mg_N/L$  e 0  $mg_N/L$  respetivamente), e, por isso, se justifica a inexistência de emissões no reator aeróbio, devido a uma total conversão de  $NO_3^-$  em  $N_2$ .

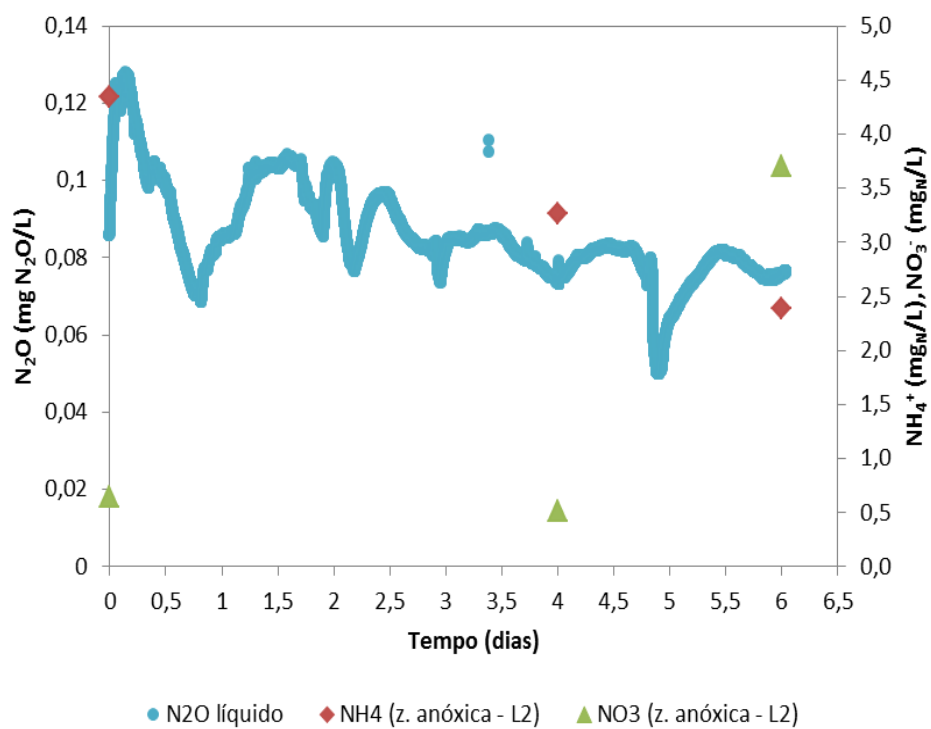
Analisando as curvas representativas da temperatura, verifica-se uma maior variação de temperatura, na fase líquida, naturalmente, apresentando até um perfil bastante semelhante à variação de concentração de  $N_2O$ . De acordo com (Daelman et al., 2015), as emissões e formação de  $N_2O$  tendem a ser mais elevadas a temperaturas mais baixas. Isto acontece devido a uma maior acumulação de nitritos e, conseqüente, maior formação de  $N_2O$  por incompleta reação de desnitrificação, uma vez que não existe carbono orgânico suficiente para realizar a reação completa. Neste estudo realizado em Chelas, de forma geral, esta tendência é comprovada: quando a temperatura é mais elevada, verifica-se uma menor concentração de  $N_2O$  na fase líquida. De forma análoga, quando se verificam temperaturas mais baixas, observa-se uma concentração maior de  $N_2O$  (figura 5.13). No entanto, é de salientar a existência de pontos isolados em que esta tendência não se observa. Poderá, no entanto, justificar-se estas oscilações em pontos isolados pela entrada de influente com concentrações de nutrientes e caudal variável ao longo do dia, visto não existir tanque de equalização nesta

ETAR. Por esta razão, também as oscilações no que toca à temperatura do licor misto, tendem a variar consoante a temperatura do novo caudal influente.



**Figura 5.13** - Representação da concentração de  $N_2O$  e da temperatura durante o período de monitorização *b* no reator anóxico da linha 2, pelo sensor de  $N_2O$  líquido.

A adicionar ao já enunciado sobre o bom desempenho biológico da linha 2 durante este período, está ainda o facto de se verificarem concentrações baixas de  $NH_4^+$  e de  $NO_3^-$  na zona anóxica, comparativamente ao influente (figura 5.14). Isto sugere que, devido à recirculação de licor misto controlada pelo *art-ICA*, não exista acumulação de nutrientes, e, dessa forma também não exista possibilidade de formação de  $N_2O$ . É ainda de salientar que ao longo do período *b*, o valor da amónia foi sempre superior ao de nitratos até ao dia 4. Estes valores baixos de nitratos no reator anóxico sugerem uma correta desnitrificação. No entanto, no dia 6 verifica-se que a concentração de nitratos é superior à de amónia, o que juntamente com os valores de nitratos elevados, seja um indicativo de uma má desnitrificação. Então, neste dia em particular, poderá ter havido uma insuficiência de fonte de carbono que não permitiu a desnitrificação da totalidade dos nitratos presentes.



**Figura 5.14** - Representação da concentração de  $\text{N}_2\text{O}$  na fase líquida do reator anóxico da linha 2 e das concentrações de  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NO}_3^-$  resultantes do processo de amostragem durante o período *b*.

### 5.2.3 Reator anóxico linha 1

Para verificar a influência do *art-ICA* no processo, tornou-se necessário monitorizar a linha 1, de forma a perceber se a instalação do *art-ICA* melhorou o desempenho na linha 2 (antes e depois do *art-ICA* estar em pleno funcionamento) relativamente a emissões de  $N_2O$ . Desta forma, foi realizada uma monitorização ao tanque anóxico da linha 1 – período c.

À semelhança do que aconteceu na linha 2, e sendo já expectável, não se verificaram emissões de  $N_2O$  sob a forma gasosa, devido à falta de arejamento que, por sua vez, impede a libertação de  $N_2O$  gasoso (figura 5.15).

Verificaram-se uma vez mais baixas concentrações de  $N_2O$  na fase líquida, levando a crer que a reação de desnitrificação está a ocorrer de forma normal (figura 5.16).

No entanto, da análise da concentração de  $NH_4^+$  e de  $N_2O$  na fase líquida da linha 1 observa-se que a concentração de  $NH_4^+$ , nunca inferior a  $20\text{ mg}_N/L$ , é bastante mais elevada do que na linha 2, controlada pelo *art-ICA* (figura 5.17). Assim, conclui-se que não está a ocorrer de forma correta a nitrificação na zona aeróbia, pois, caso contrário, os valores de  $NH_4^+$  no reator anóxico seriam mais baixos, semelhantes aos do reator anóxico da linha 2, que se encontram entre  $3\text{--}4\text{ mg}_N/L$  (figura 5.14).

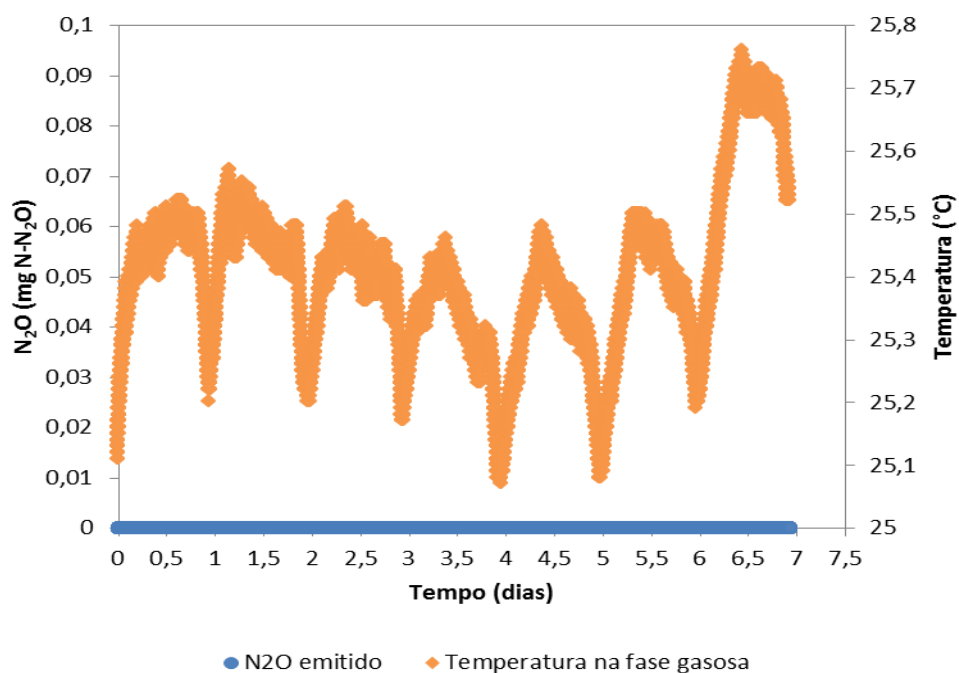
Então, a inexistência de emissões de  $N_2O$  durante este período c é explicada pelo facto de não ter ocorrido um tratamento biológico eficaz relativamente à remoção de compostos de azoto e, por isso, não há a possibilidade de se formar o composto intermediário –  $N_2O$  – da reação de desnitrificação.

A não existência de emissões deste gás com um elevado potencial de efeito de estufa é um ponto bastante positivo, mas, no entanto, não pode ser esquecido o facto de ter que existir uma correta remoção dos compostos azotados na ETAR, pois é esse o principal objetivo.

Sendo que durante esta monitorização as temperaturas adquiridas pelos sensores registaram variações muito reduzidas, não é possível aferir algo concreto sobre a sua influência na formação de  $N_2O$  (figura 5.16). No entanto acabou por demonstrar não ser um passo limitante, até porque pelas razões acima enunciadas, não foi a temperatura o factor preponderante para a não formação de  $N_2O$ .

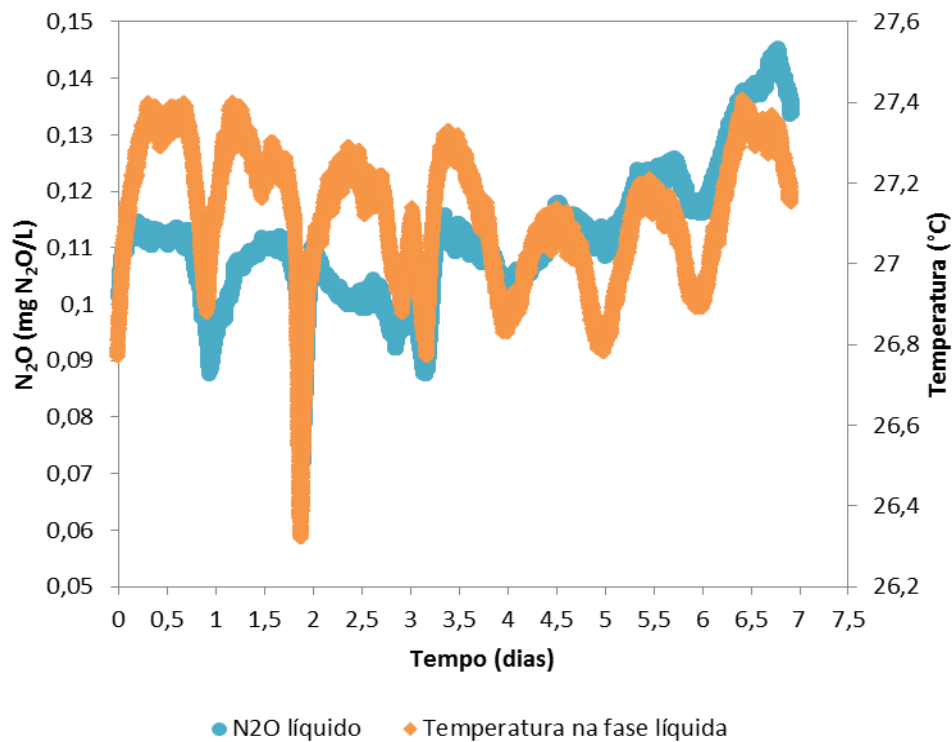
Olhando para os perfis de temperatura e concentração de  $N_2O$  na fase líquida é evidente que estes não seguem uma tendência. De forma geral, até ao dia 4, valores baixos de  $N_2O$  estavam associados a altas temperaturas. Este dia foi um ponto de viragem, uma vez que partir deste ponto, um aumento da temperatura resultou num aumento de  $N_2O$ , enquanto que a redução da temperatura levou a uma redução na concentração de  $N_2O$  (figura 5.16). De forma geral, os resultados obtidos para o período c não permitem concluir uma relação entre

a temperatura e a produção de  $N_2O$ . No entanto, pode-se concluir que a temperatura do licor misto (e consequentemente do ar no reator) é afetada pela entrada de maior ou menor caudal de influente.

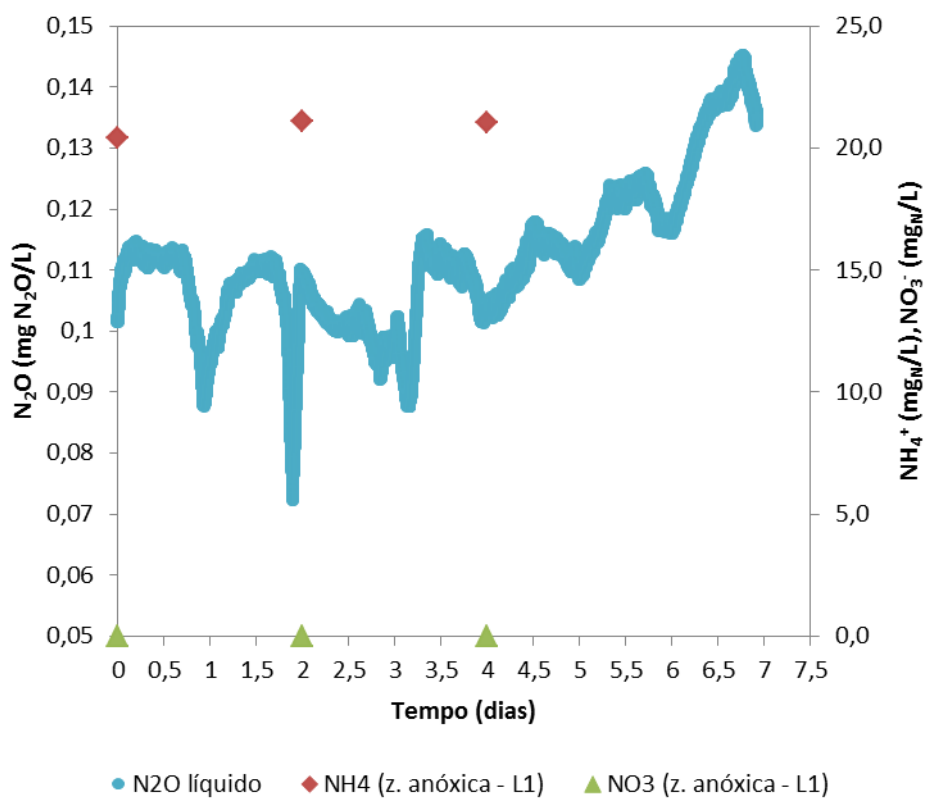


**Figura 5.15** - Representação das emissões de  $N_2O$  e de temperatura durante o período de monitorização c no reator anóxico da linha 1, pelo sensor de  $N_2O$  gasoso.





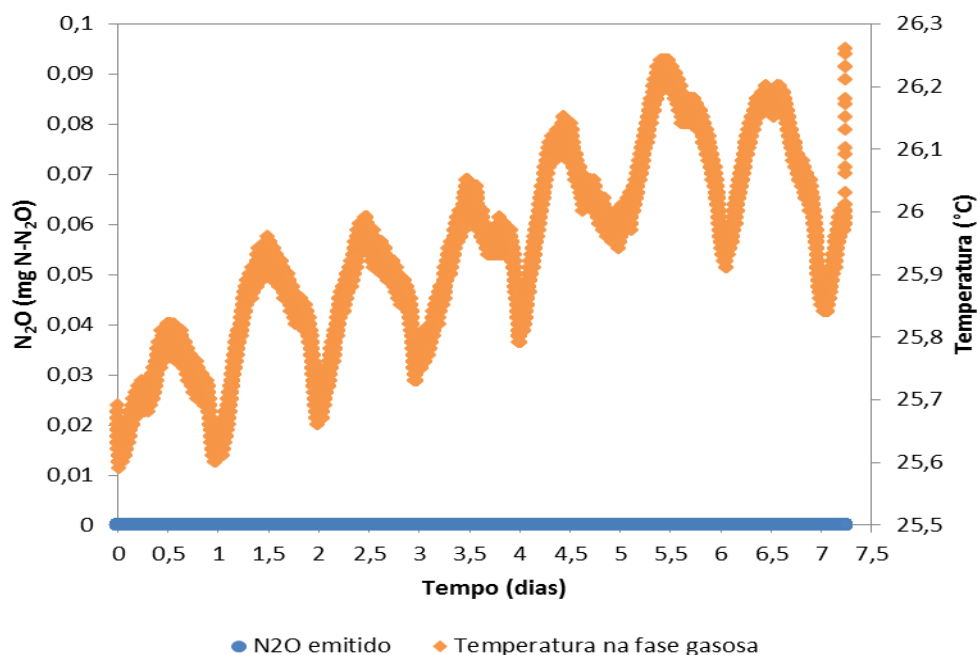
**Figura 5.16** - Representação da concentração de  $N_2O$  e da temperatura durante o período de monitorização c no reator anóxico da linha 1, pelo sensor de  $N_2O$  líquido.



**Figura 5.17** - Representação da concentração de  $N_2O$  na fase líquida do reator anóxico da linha 1 e das concentrações de  $NH_4^+$  e  $NO_3^-$  resultantes do processo de amostragem durante o período c.

#### 5.2.4 Reator aeróbio linha 1

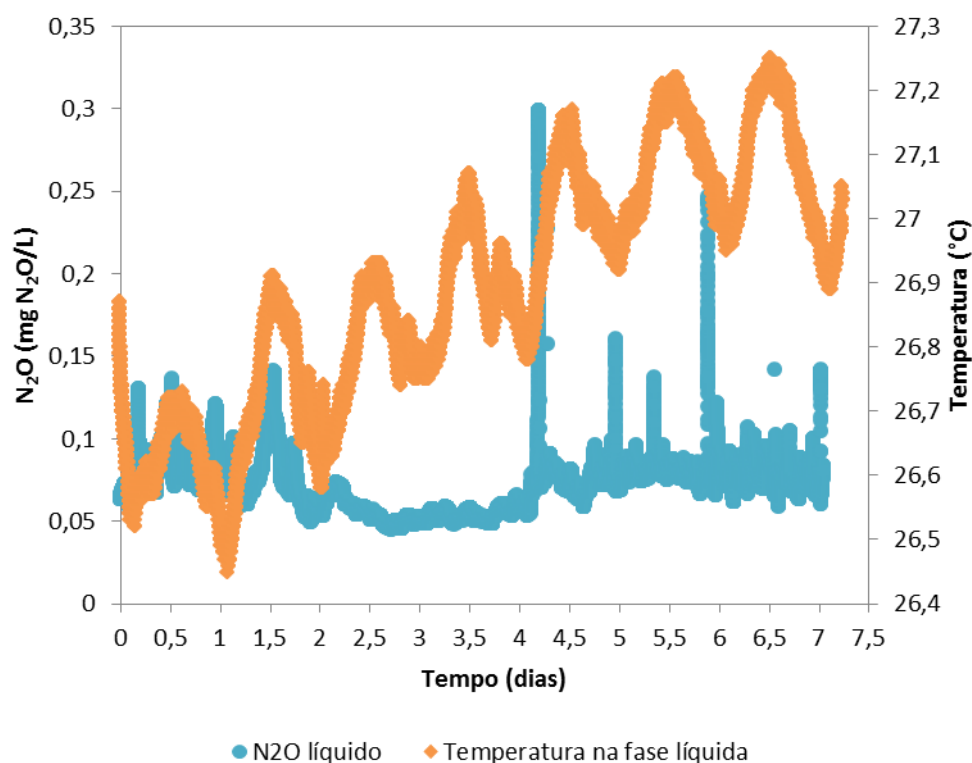
Foi por fim colocado o sistema de monitorização no reator aeróbio da linha 1, mas, tendo em conta os resultados obtidos no reator anóxico, não é expectável observar elevadas emissões de  $N_2O$  sob a forma gasosa. Facto esse corroborado pela análise dos resultados obtidos, em que uma vez mais se verificaram emissões nulas de  $N_2O$  na fase gasosa (figura 5.18).



**Figura 5.18** - Representação das emissões de  $N_2O$  e de temperatura durante o período de monitorização *d* no reator aeróbio da linha 1, pelo sensor de  $N_2O$  gasoso.

Por outro lado, é possível observar que a concentração de  $N_2O$  na fase líquida foi praticamente constante até ao dia 4. No entanto, a partir deste momento, começou a verificar-se a existência de picos isolados de  $N_2O$ . Além da presença destes picos isolados mais elevados estes são ainda aliados a uma periodicidade (figura 5.19), periodicidade essa explicada pelo maior caudal de influente durante esses picos.

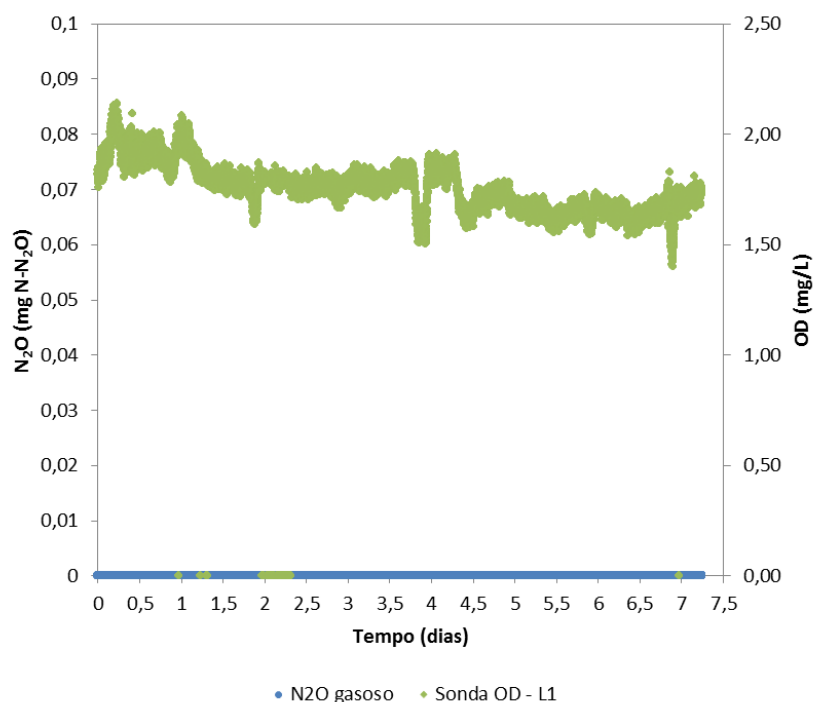
Visto que existe um aumento de temperatura neste período, não era esperado este comportamento, pois a temperaturas mais baixas é que se verifica acumulação de nitritos que podem levar à formação de  $N_2O$  (Daelman et al., 2015). Então foi necessário recorrer à análise de outras variáveis que poderiam estar a desestabilizar o processo.



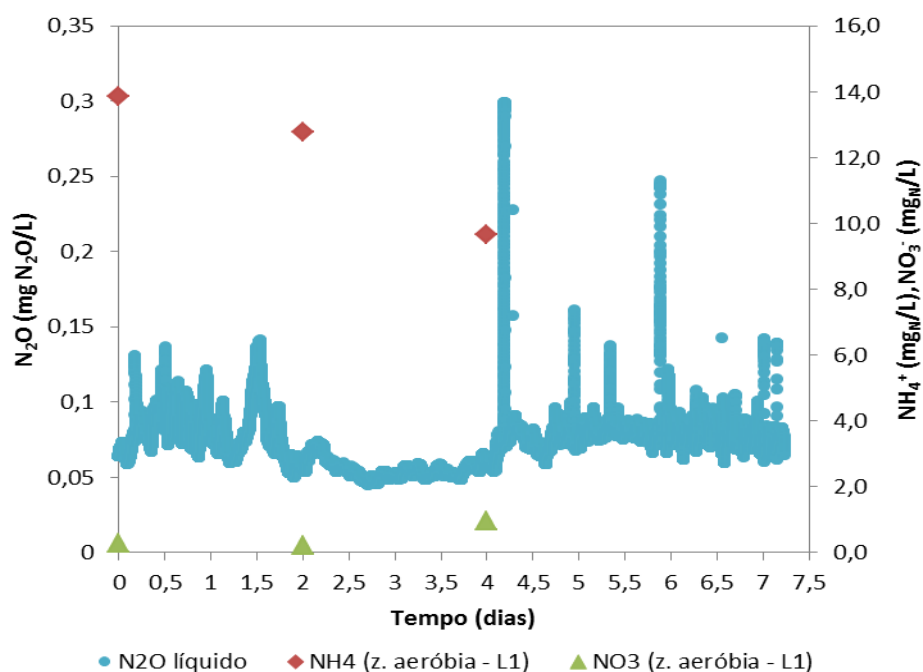
**Figura 5.19** - Representação da concentração de  $N_2O$  e de temperatura durante o período de monitorização  $d$  no reator aeróbio da linha 1, pelo sensor de  $N_2O$  líquido.

Dessa forma, verificou-se que simultaneamente a estas ocorrências, existiu uma ligeira diminuição da concentração de oxigénio neste local, apontando para que esteja a ocorrer uma nitrificação mais eficaz consumindo-se maior quantidade de oxigénio, seguida por uma insuficiente desnitrificação por défice de carbono orgânico (figura 5.20). Por este motivo, foi necessário avaliar a concentração de  $NH_4^+$  e de  $NO_3^-$  nesta etapa. Tendo em conta que o valor inicial de amónia no influente é superior a  $40 \text{ mg}_N/\text{L}$ , é possível verificar que no início do estudo, o valor de concentração de  $NH_4^+$  na zona aeróbia da linha 1 é de  $14 \text{ mg}_N/\text{L}$ , tendo diminuído para  $9 \text{ mg}_N/\text{L}$  ao longo dos dias (figura 5.21). Comparando estes resultados com os obtidos na linha 2 (controlada pelo *art-ICA*), pode concluir-se que os valores de amónia presentes na linha 1 são mais elevados que na linha 2 (para o mesmo período de estudo). Por outro lado, olhando para a concentração de  $NO_3^-$ , observam-se valores de concentração reduzidos quando deveria haver uma maior acumulação, ou seja, a nitrificação poderá estar a ocorrer pela via da hidroxilamina. Assim, é possível afirmar que a maior influência no aumento de concentração de  $N_2O$  na fase líquida é devido à reação de nitrificação pela via da hidroxilamina.

É ainda de salientar, que em termos de eficiência no tratamento de efluente, a linha 2 é mais eficaz que a linha 1.



**Figura 5.20** - Representação das emissões de  $N_2O$  e de concentração de OD durante o período de monitorização *d* no reator aeróbio da linha 1. As emissões de  $N_2O$  correspondem às medidas pelo sensor gasoso enquanto que as concentrações de oxigénio dissolvido correspondem às registadas pelas sondas pertencentes ao controlo *art-ICA*.



**Figura 5.21** - Representação da concentração de  $N_2O$  na fase líquida do reator aeróbio da linha 1 e das concentrações de  $NH_4^+$  e  $NO_3^-$  resultantes do processo de amostragem durante o período *d*.

### 5.3 Avaliação do desempenho do *art-ICA* na qualidade do efluente

Para além dos resultados obtidos relativamente ao desempenho do *art-ICA* em questão de emissões de  $N_2O$  no tratamento biológico, é necessário avaliar o seu papel no processo de remoção de nutrientes.

A razão pela qual esta fase do estudo é importante é que, para além de já se ter verificado uma menor capacidade de nitrificação/desnitrificação na linha 1, importa perceber a influência da ineficácia das reações biológicas no efluente final da ETAR.

Assim, durante a campanha de junho e julho 2016 foram retiradas amostras em diversos locais do tratamento biológico que foram posteriormente analisadas.

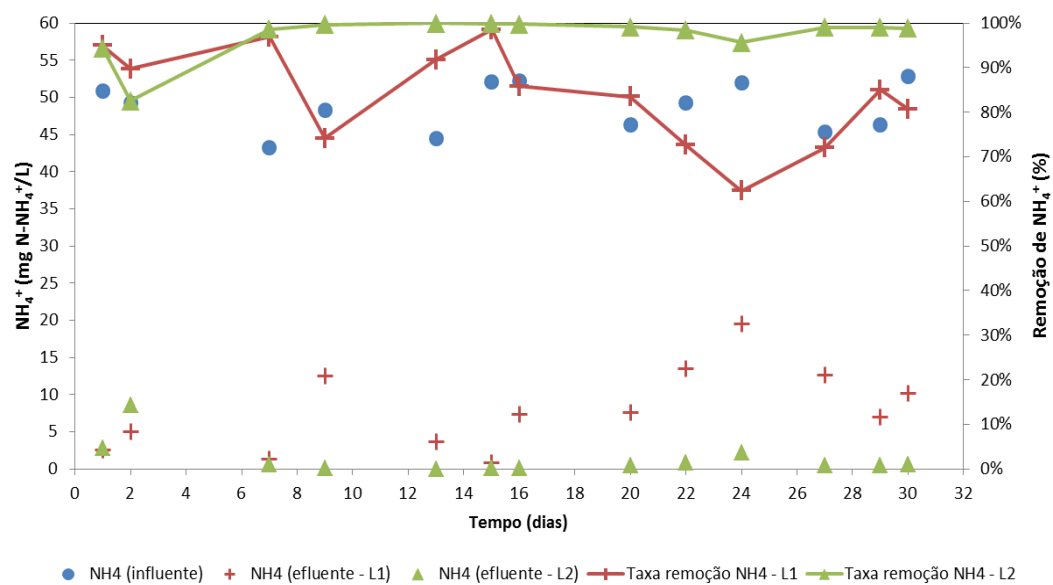
Foram retiradas amostras em ambas as linhas do tratamento secundário, amostras estas relativas ao influente do tratamento biológico, aos reatores anóxicos, aos reatores aeróbios, aos desgaseificadores, às recirculações de lamas e aos efluentes desta etapa do processo.

Será, por isso, feita uma discussão relativamente aos resultados obtidos nesta campanha, comparando as duas linhas. Os resultados obtidos serão ainda alvo de comparação com os dados *online* recolhidos pelas sondas instaladas, devido ao controlador *art-ICA*.

#### 5.3.1 Campanha junho/julho de 2016: estudo da remoção de nutrientes

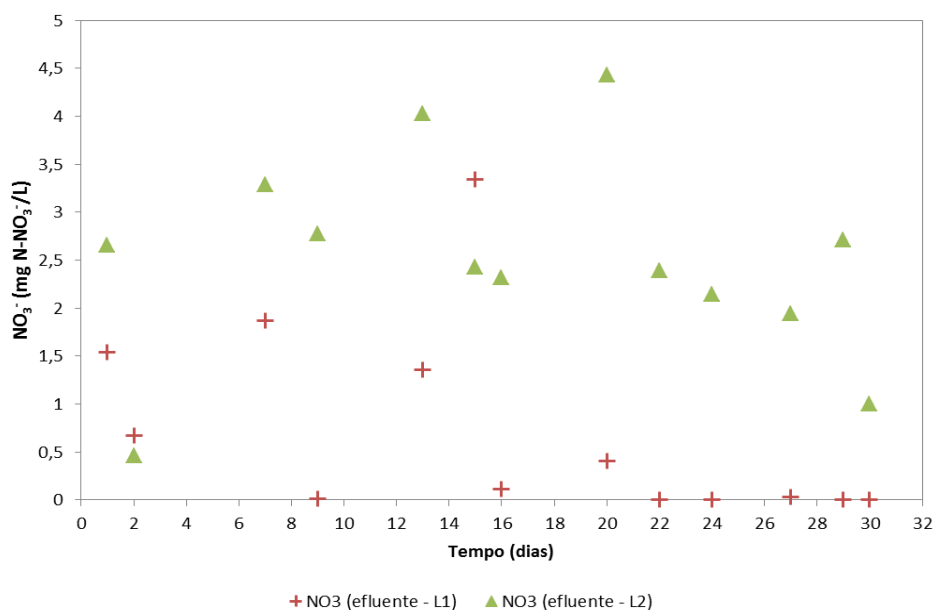
Comparando os resultados obtidos em cada uma das linhas, a primeira conclusão a tirar (considerando o ponto inicial o influente e o ponto final o efluente) é que a eficiência de remoção de amónia é sempre superior na linha dois, ficando sempre perto de uma remoção de 100 %, enquanto que a percentagem de remoção na linha 1 oscila bastante, tendo em alguns casos ficado muito perto dos 60 % (figura 5.22).

Desta forma, apesar do controlo instalado ainda não ter em conta a variação de  $NH_4^+$ , ao que tudo indica, já são proporcionadas condições aos reatores biológicos que permite que no efluente do tratamento secundário se atinjam valores mais reduzidos de  $NH_4^+$ . Um dos responsáveis por este desempenho é o facto de existir um ajuste automático do caudal da recirculação de nitratos. Se for tido em consideração os limites de descarga de azoto amoniacal, o efluente proveniente da linha 2 pode ser sempre descarregado, enquanto que o efluente proveniente da linha 1 necessitaria de um tratamento extra, uma vez que se encontra muitas vezes acima dos 10  $mg_N/L$  que a legislação exige (Decreto-lei. nº 236,1998).



**Figura 5.22** – Representação da concentração de amónia no influente e amónia no efluente na linha 1 e 2, com respetivas taxas de remoção, ao longo de todo o período da campanha junho/julho 2016.

No entanto, e devido a esta elevada eficácia de remoção de  $\text{NH}_4^+$  na linha 2, existe, consequentemente, uma maior formação de  $\text{NO}_3^-$ , devido à reação de nitrificação, refletida nas concentrações presentes no caudal de efluente (ver figura 5.23). Porém, mesmo assim, os valores atingidos encontram-se dentro dos aceitáveis para descarga, estando até relativamente perto do *set-point* definido para o *art-ICA* no reator anóxico, que é de 2 mg N- $\text{NO}_3/\text{L}$  (Decreto-lei nº 236, 1998).



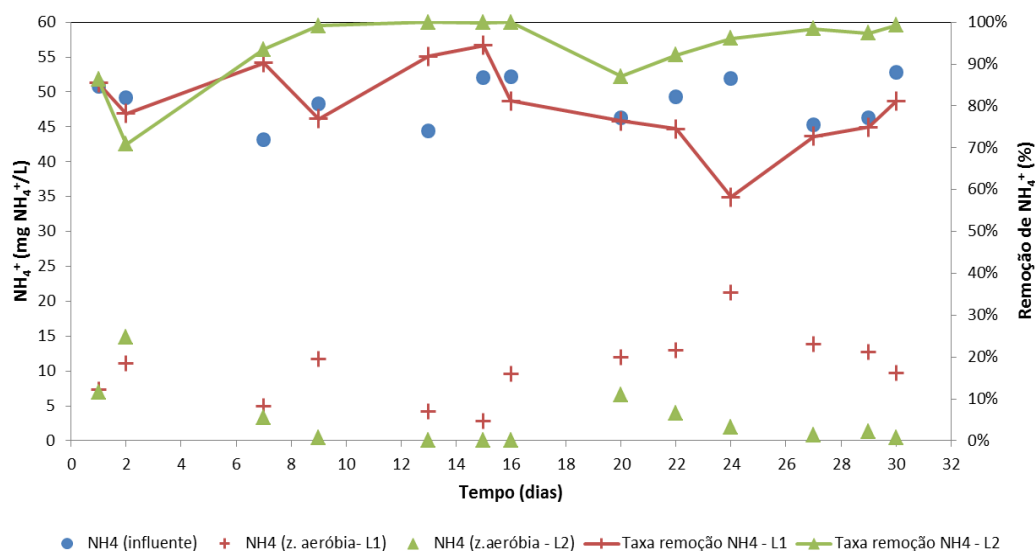
**Figura 5.23** - Representação da concentração de nitratos no efluente da linha 1 e 2, ao longo de todo o período da campanha junho/julho 2016.

Seguidamente analisar-se-à a eficiência para cada um dos reatores.

Para que seja possível comprovar a ocorrência de um processo de nitrificação mais eficaz na linha 2, foi necessário avaliar de forma isolada o que ocorreu no reator aeróbio e no reator anóxico em ambas as linhas (figura 5.24). Começando pela análise do reator aeróbio foi possível verificar que a taxa de remoção de  $\text{NH}_4^+$  na linha 2 é, mais uma vez, superior à da linha 1, corroborando a hipótese de que uma melhor nitrificação esteja a ocorrer devido à implementação do *art-ICA*.

Além do mais, ainda se verifica uma maior regularidade nas taxas de remoção da linha 2 do que na linha 1, comprovando que o facto de o caudal de recirculação de nitratos para a zona anóxica ser controlado automaticamente faz com que a capacidade de remoção de  $\text{NH}_4^+$  pelos microorganismos seja maior e mais estável, minimizando os choques de concentração de nitratos.

Então, é possível aferir que o controlo efetuado pelo *art-ICA* está a influenciar direta e positivamente a redução dos níveis de  $\text{NH}_4^+$  no processo, melhorando assim a qualidade do efluente final.



**Figura 5.24** - Representação da concentração de amónia influente e a sua concentração nas zonas aeróbias de ambas as linhas ao longo de todo o período da campanha junho/julho 2016.

Ainda assim, torna-se importante avaliar o impacto deste controlo na zona anóxica, ou seja, onde se dá a desnitrificação. Uma vez que se trata de um processo em contínuo, e que a desnitrificação corresponde à redução de nitratos a azoto, o local onde se esperam concentrações mais elevadas é o reator aeróbio, pois é aí que a amónia é reduzida a nitratos.

Dessa forma, torna-se importante perceber se a concentração de nitratos é verdadeiramente menor no reator anóxico do que no aeróbio, uma vez que a desnitrificação que ocorre no reactor anóxico faz diminuir a concentração de nitratos por redução de  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{N}_2$ .

Desta análise é possível observar que, em primeiro lugar, existe irregularidade na remoção de nitratos da linha 1 (figura 5.25) em contraste com a remoção da linha 2 que, apesar de também ter algumas variações, apresenta uma remoção média sensivelmente de 75% (figura 5.26). Esta irregularidade da linha 1 é essencialmente devida por, em certos momentos do estudo, se verificarem concentrações de  $\text{NO}_3^-$  no reator anóxico praticamente iguais às que se verificaram no reator aeróbio, resultando numa remoção quase nula.



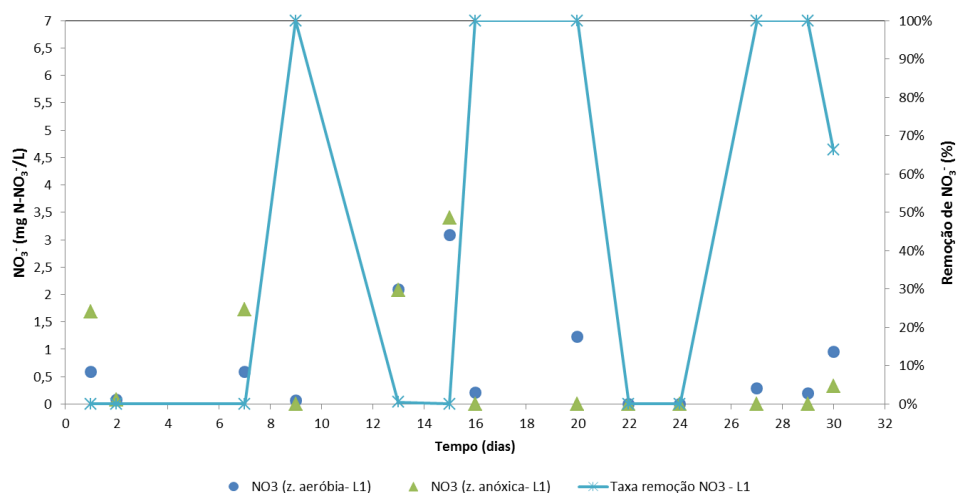
Assim, para além de já se ter observado anteriormente que não existe uma tão eficaz nitrificação na linha 1 como na linha 2, também não deverá estar a ocorrer uma desnitrificação eficaz na linha 1.

Estes resultados, juntamente com os relativos a emissões de  $\text{N}_2\text{O}$ , comprovam que a presença do controlo *art-ICA* no processo, que apesar de não estar a funcionar por completo, contribui para uma melhor remoção no tratamento biológico da ETAR de Chelas, essencialmente devido ao ajuste do caudal de recirculação de nitratos (tabela 5.2).

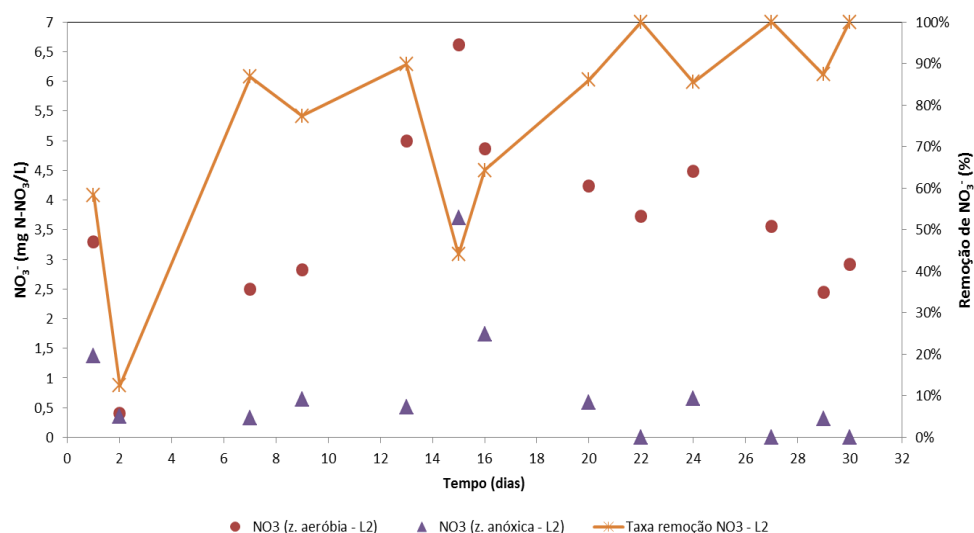
**Tabela 5.2** – Tabela resumo dos resultados obtidos na campanha de junho/julho 2016.

Valores Médios	Linha 1	Linha 2
$\text{NH}_4^+$ influente (mg N/L)	48.7	
$\text{NH}_4^+$ efluente (mg N/L)	8.00	1.33
Remoção $\text{NH}_4^+$ (efluente) (%)	83.7	97.3
Remoção $\text{NH}_4^+$ (R. Aeróbio) (%)	79.7	93.8
Remoção $\text{NO}_3^-$ (R. Anóxico) (%)	43.6	76.3
Emissões $\text{N}_2\text{O}$ (R. Anóxico) (mg N- $\text{N}_2\text{O}$ /d)	0.00	0.00
Emissões $\text{N}_2\text{O}$ (R. Aeróbio) (mg N- $\text{N}_2\text{O}$ /d)	0.00	0.00

Para além destas zonas de maior interesse de estudo, encontram-se ainda no Anexo I (páginas 77 e 78) os gráficos com as concentrações de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NH}_4^+$  nas restantes zonas do tratamento biológico já referidas.



**Figura 5.25** - Representação da concentração de nitratos na zona aeróbia e anóxica ao longo de todo o período da campanha junho/julho 2016 na linha 1. Taxa de remoção de nitratos na passagem da zona aeróbia para a zona anóxica.



**Figura 5.26** - Representação da concentração de nitratos na zona aeróbia e anóxica ao longo de todo o período da campanha junho/julho 2016 na linha 2. Taxa de remoção de nitratos na passagem da zona aeróbia para a zona anóxica.

Apesar da boa prestação que o controle *art-ICA* está a proporcionar ao tratamento biológico, e que é possível observar nos resultados acima retratados, para que se mantenham estes resultados é necessário ter em atenção o funcionamento das sondas instaladas, de forma a que registem e transmitam os valores corretos ao *software*. Isto porque, estas sondas, por vezes podem registar valores que não correspondem aos reais, sendo nesses momentos necessário proceder à limpeza e, por vezes, à calibração das sondas.

Dessa forma, foi feita uma análise comparativa entre os valores registados pelas sondas (*online*) e os das amostras retiradas (*offline*) (figura 5.27).

Para isso, foram em primeira instância, representados os valores de concentração de  $\text{NO}_3^-$  registados em contínuo pelas sondas e os das amostras recolhidas no mesmo período de tempo (figura 5.27 A e B). É possível verificar que existe uma diferença significativa entre os valores medidos pelas sondas e os resultados das análises efectuadas em laboratório, no caso da linha 1 (figura 5.27 A). Já na linha 2 (figura 5.27 B), verifica-se que os valores lidos pelas sondas e os resultados analisados em laboratório são muito semelhantes em grande parte do período em estudo, isto porque, sendo que a linha 2 correspondente à instalação do *art-ICA*, as sondas foram alvo de uma maior supervisão para garantir que o controlo funcionava corretamente.

Por este motivo, é possível aferir que o controlo do caudal de recirculação de nitratos tem funcionado corretamente, uma vez que os resultados obtidos pela amostragem *offline* validam os da sonda. Desta forma, fortalece-se a teoria de que a linha 2 tem um processo de nitrificação/desnitrificação mais eficaz.

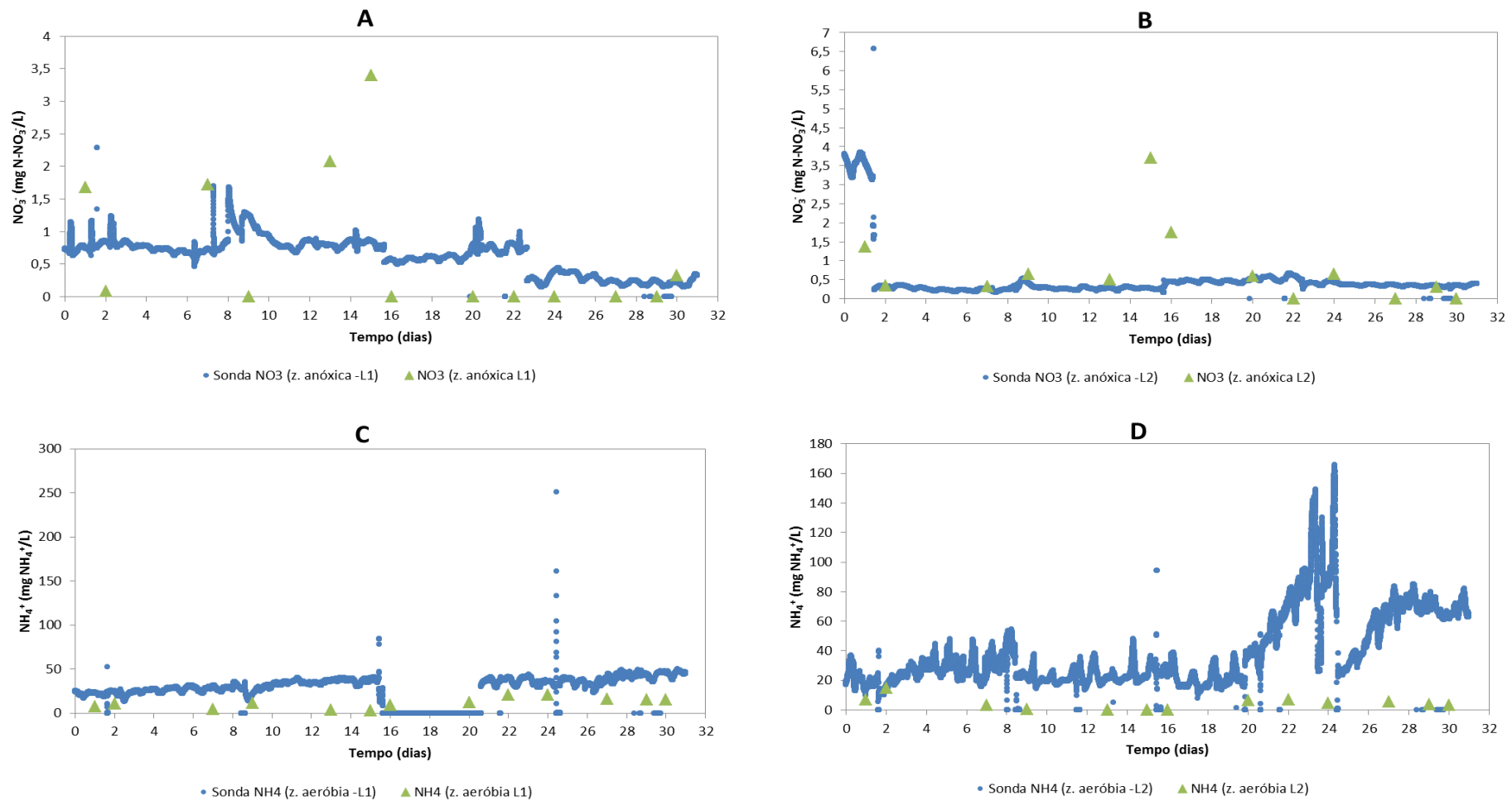
No entanto, apesar de não estar representado significativamente, é de notar que no período inicial do estudo (até ao dia 2) as concentrações medidas pelas sondas eram bastante mais elevadas do que as concentrações medidas nas amostragem *offline* (figura 5.27 B), correspondendo isso a um possível exemplo de sujidade na sonda ou à descalibração desta. Depois da correcta limpeza e calibração, deixou de haver uma discrepância entre os valores obtidos pelas sondas e os valores obtidos em laboratório.

Relativamente às sondas de  $\text{NH}_4^+$  em ambas as linhas (figura 5.27 C e D), apesar de não estarem de momento associadas ao controlo, verifica-se uma grande discrepância nos valores obtidos *online* e *offline*. Esta tão grande variação deve-se, em primeiro lugar, ao facto de as sondas se encontrarem descalibradas e, ainda, porque no processo de calibração as sondas não reconhecem valores baixos de concentração, que efetivamente correspondem aos reais. Estes resultados indicam que o limite mínimo de deteção das sondas de amónia são valores bastante altos, o que limita a sua utilização na medição deste nutriente. A acrescentar a este factor, ainda se concluiu que as sondas poderão estar colocadas num local em que a sua leitura é influenciada pelo tipo de arejamento existente, visto estarem localizadas relativamente perto das saídas de ar dos difusores. Isto, associado a possíveis danos existentes nesses mesmos difusores, faz com que sejam libertadas quantidades de ar irregulares, provocando a medição irreal dos valores de  $\text{NH}_4^+$  na zona aeróbia.

É ainda de referir que nos momentos finais do estudo (desde o dia 20) começou a ser preparada a instalação da última parte do controlo efetuado pelo *art-ICA*, ou seja, o controlo

do caudal de arejamento em função dos valores de concentração de  $\text{NH}_4^+$  e OD. Devido a este motivo, as sondas foram sujeitas a um processo de calibração e retificação para que reconheçam concentrações mais baixas e façam a medição precisa. No entanto, não se verificou uma melhoria de resultados, ou seja, os resultados lidos pelas sondas foram sempre muito superiores aos medidos em laboratório (figura 5.27 C e D). Além do mais, na linha 2 (figura 5.27 D), os valores de concentração parecem ser ainda mais discrepantes, o que demonstra mais uma vez que a sonda não obteve um bom desempenho ao longo deste estudo, sendo por isso necessário averiguar quais as limitações a que este tipo de sondas está sujeito (Maiza et al., 2013).

Um factor comum a todas as sondas aqui discutidas é a falha de valores ao longo do tempo, despoletada pela existência de falhas de energia na ETAR, forçando a falhas de comunicação entre as sondas e o computador.



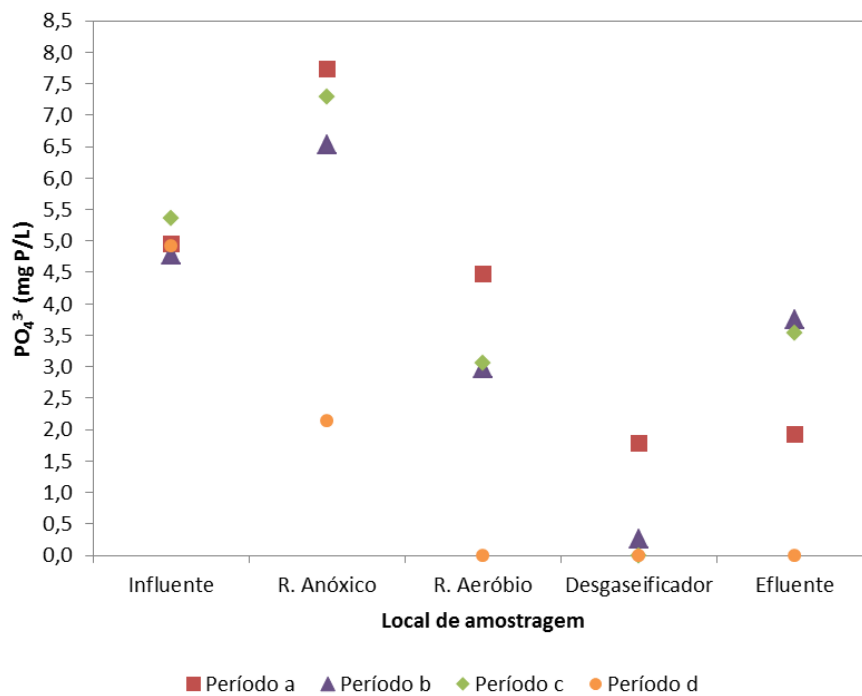
**Figura 5.27** – Representação das concentrações de nitratos na zona anóxica da linha 1 (A) e da linha 2 (B), medidas pelas sondas referentes ao controlo art-ICA e obtidas pelos resultados das análises laboratoriais. Concentração de amónia na zona aeróbia na linha 1 (C) e na linha 2 (D) medida pelas sondas referentes ao art-ICA e comparação com os valores das análises laboratoriais efetuadas ao longo dos períodos de campanha.

## 5.4 Remoção de fósforo

Tendo em conta a baixa concentração de fósforo que chega a esta ETAR, aproximadamente 5 mg/L, valor esse abaixo do limite de descarga exigido por lei, não se justifica a análise detalhada destes resultados. No entanto, de forma a complementar o estudo realizado, realizaram-se análises pontuais a este nutriente.

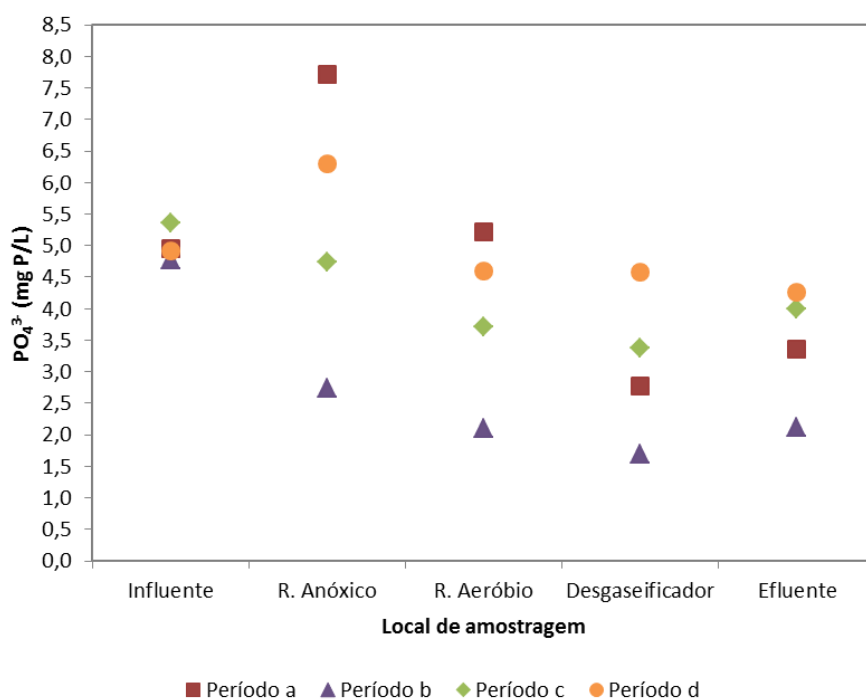
A baixa concentração de fósforo não exige nenhum tratamento extra para remoção deste nutriente, sendo todo o fósforo consumido ao longo do processo apenas utilizado para o metabolismo celular. Mesmo assim, fazer-se-á uma breve análise dos resultados obtidos.

Começando a análise dos resultados obtidos na linha 1 (figura 5.28), verificou-se que o influente chega ao tratamento biológico com uma concentração de, aproximadamente, 5 mg P/L. Essa concentração aumenta no reator anóxico devido à recirculação de licor misto do reator aeróbio e à recirculação de lamas do decantador secundário. No reator aeróbio verifica-se uma redução da concentração de fósforo, sendo este nutriente utilizado pelas bactérias para o metabolismo celular e crescimento, redução essa que se estende até ao desgaseificador. No entanto, verifica-se que o efluente que sai do decantador secundário tem uma concentração de fósforo mais elevada do que a encontrada no desgaseificador. Isto pode ser explicado pela libertação de fósforo da biomassa para o sobrenadante, originado por algum tipo de *stress* celular. Pode-se ainda ter em conta que num decantador se forma uma camada anaeróbia, e que as PAOs são reconhecidas por libertar fósforo em anaerobiose. É assim de esperar, que no fim da decantação, a concentração de fósforo seja ligeiramente mais elevada, uma vez que houve libertação do fósforo interno presente nas PAOs para o efluente. Mesmo assim, as concentrações de fósforo no efluente final ficam sempre abaixo dos 10 mg/L exigidos como limite de descarga. A única exceção ocorreu no período *d*, em que a concentração de fósforo baixou no reator anóxico, comparativamente ao influente inicial. Este resultado pode ser explicado pela diminuição da concentração de oxigénio dissolvido no reator aeróbio, que influencia, devido à recirculação desta corrente, todo o processo de remoção de fósforo. Neste período, a concentração de fósforo é nula desde o reator aeróbio.



**Figura 5.28** – Concentração de fósforo da linha 1 ao longo do tratamento biológico, durante os períodos de monitorização.

Mais uma vez, na linha 2, verificou-se que o influente chega ao tratamento biológico com baixas concentrações de fósforo, cerca de 5 mg P/L. Nesta linha, relativamente aos períodos *a* e *d* verificou-se um aumento da concentração de fósforo no reator anóxico, explicado pela recirculação de licor misto do reator aeróbio e à recirculação de lamas do decantador secundário. Observou-se uma redução da concentração de fósforo desde o reator anóxico até ao desgaseificador, explicada pelo uso do fósforo como nutriente essencial ao metabolismo celular, excepto no período *d*, em que essa redução se verificou até ao efluente final. No período *b* e *c* houve uma redução na concentração de fósforo no reator anóxico, resultado de um aumento da concentração de oxigénio dissolvido. Isto significa que a remoção de fósforo é muito sensível à concentração de oxigénio dissolvido, sendo que pequenas variações (tanto acima como abaixo do valor ideal) influenciam a sua remoção. Nestes dois períodos, a remoção de fósforo continuou a acontecer até ao desgaseificador. Mais uma vez, verificou-se que para os períodos *a*, *b*, *c* e *d*, o efluente final continha uma concentração de fósforo mais elevada do que antes do processo de decantação (figura 5.29).



**Figura 5.29** - Concentração de fósforo da linha 2 ao longo do tratamento biológico, durante os períodos de monitorização.

## 5.5 Desempenho das sondas responsáveis ao controlo efetuado pelo *art-ICA*

Para além da importância da análise dos efeitos provocados pela inserção do controlo no tratamento secundário da ETAR de Chelas, é necessário avaliar o desempenho de cada uma das sondas instaladas nesta etapa do tratamento. Este desempenho afeta diretamente todo o controlo, pois é através das concentrações medidas pelas sondas que é possível alterar os parâmetros de funcionamento definidos.

Para além das diferenças de valores encontradas entre as concentrações medidas *online* e *offline* já discutidas, também se identificaram outras falhas no funcionamento das sondas.

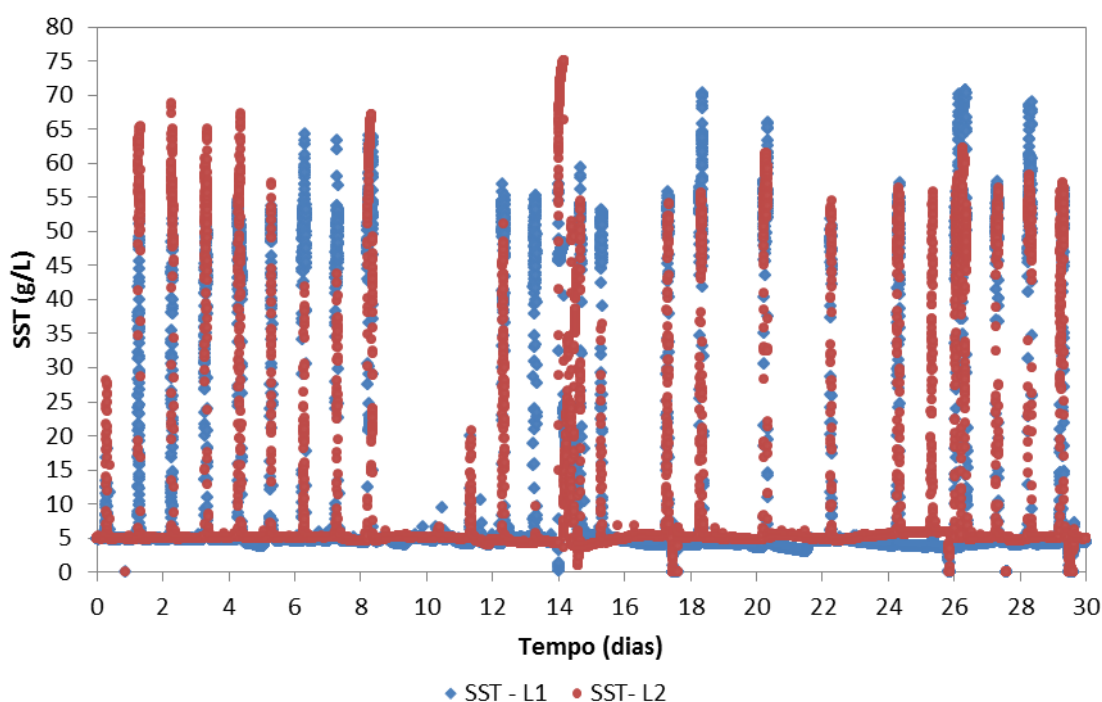
Algumas das falhas já encontradas durante o período de validação do *art-ICA* foram, no entanto, já resolvidas, mas merecem alguma atenção, pelo que serão enunciadas de seguida.

Uma das primeiras observações feitas após a instalação do controlo responsável pela extração de lamas (com base na concentração de SST), foi a ocorrência de desativação automática do *art-ICA* após a paragem simultânea das duas bombas de extração. Sendo cada uma das bombas responsável por extrair lamas de cada uma das linhas, quando ocorria desativação do controlo, o volume de lamas a extrair passava a corresponder automaticamente ao definido manualmente. Sendo que as bombas funcionam por ciclos intercalados (quando uma está a trabalhar a outra está parada), havia, com frequência, a



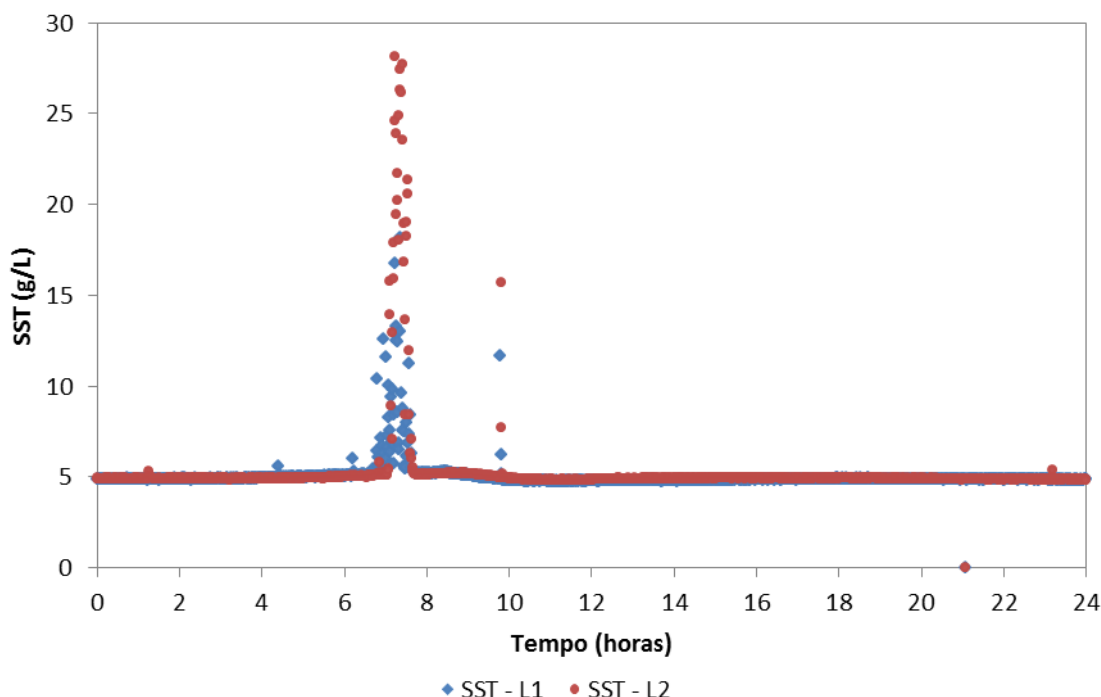
paragem simultânea das duas bombas, muitas vezes até por já se ter atingido o volume de lamas a extrair definido. Após este problema ter sido identificado, a situação foi corrigida não se tendo verificado, até ao momento, problemas desencadeados por esta falha.

Também relacionado com os SST, a falta de um tanque de equalização reflete-se em flutuações acentuadas de caudal influente aos reatores biológicos. Essas flutuações levam a que o nível de líquido dentro dos reatores diminua durante os períodos em que o caudal influente é menor (período de baixa, durante a madrugada, por exemplo). Estando a sonda de leitura de SST colocada no reator aeróbio a alguma profundidade, quando ocorrem essas descidas do nível do líquido isso provoca uma leitura errada uma vez que as sondas deixam de estar submersas. Nessas leituras irreais, as concentrações de SST registadas pelas sondas ultrapassam as 50 g/L, ou seja, chegam mesmo a ultrapassar o *set-point* definido causando a desativação do *art-ICA* para este parâmetro (figura 5.30). O exemplo retratado graficamente refere-se unicamente ao mês de junho de 2016. No entanto, é um cenário que se repete nos restantes meses.



**Figura 5.30** - Representação da concentração de SST nas linhas 1 e 2 durante o mês de junho de 2016.

Analisando apenas um dia isolado do mês de junho (figura 5.31), é possível observar que a variação que ocorre na leitura das sondas corresponde precisamente ao período da manhã/madrugada, ou seja, no período em que o caudal influente é menor.



**Figura 5.31** – Representação da concentração de SST nas linhas 1 e 2 durante o dia 1 de junho de 2016.

Este aspeto ainda não foi resolvido, mas está a ser alvo de discussão sobre qual a melhor estratégia a tomar, podendo passar por não usar os valores excessivos para efeitos de cálculo ou então colocar a sonda a uma maior profundidade.

## 5.6 Conclusões e recomendações para estudos futuros

A aplicação de novas soluções de controlo da remoção biológica de nutrientes nas Estações de Tratamento de Águas Residuais é cada vez mais uma necessidade. Estes sistemas permitem não só melhorar a qualidade do efluente final como ainda reduzir os custos energéticos associados ao tratamento de águas.

Os controladores *art-ICA*, baseando-se no controlo de várias variáveis do processo, são uma destas soluções. Apesar de terem resultados já comprovados, necessitam ainda que sejam realizados mais alguns estudos para poderem entrar no setor do tratamento de águas. Sendo este um setor de grande relutância a novas soluções que ainda não se encontram bem consolidadas no mercado, o facto dos custos de investimento associados a estes controladores

serem elevados, faz com que sejam necessários estudos de validação que comprovem a sua eficácia.

Neste estudo foi abordada a implementação do *art-ICA* na ETAR de Chelas, tendo sido obtidos resultados bastante promissores.

Relativamente a emissões de  $N_2O$  ficou comprovado que este controlador não afeta negativamente a formação deste gás, pois, em ambas as linhas 1 e 2 as emissões de  $N_2O$  foram praticamente nulas. No entanto, o facto de o *art-ICA* garantir um contínuo ajuste aos parâmetros envolvidos no tratamento biológico faz com que exista uma maior estabilidade do processo e, consequentemente, a manutenção dos valores reduzidos de emissões de  $N_2O$  seja mais facilmente alcançada. A acrescentar a este fator, está o facto de a nitrificação na linha 1 ocorrer mais regularmente pela via da hidroxilamina, o que leva à formação de  $N_2O$  e sua consequente emissão.

Um dos principais aspetos observados neste estudo foi a eficácia do tratamento biológico quando comparado com aquele que não é auxiliado pelo controlador *art-ICA*. Maiores taxas de remoção de amónia foram atingidas (tendo por base os resultados obtidos *offline* indicados na secção 5.3.1) e, ainda, permitiu durante todo o período de estudo, respeitar a legislação no que toca aos valores de concentração permitidos no efluente de descarga.

Tendo em conta os resultados obtidos, no caso da monitorização *online* da amónia, estas sondas não demonstraram um bom desempenho, pelo que terão que ser sujeitas a melhorias caso se pretenda avançar com um controlo preciso.

Assim, dos estudos já realizados até ao momento, ficam claros os benefícios da implementação deste tipo de controladores.

Como futuros desenvolvimentos, seria de grande utilidade a realização de um estudo semelhante a este no qual seria avaliado o impacto causado pela instalação completa do *art-ICA*, ou seja, o controlo do caudal de arejamento. Neste estudo, para além de serem monitorizadas as emissões de  $N_2O$  nos reatores biológicos e a remoção de nutrientes, deveria ser feita uma avaliação aos gastos energéticos associados ao processo de arejamento.

Para além de um estudo nesta ETAR, seria uma mais valia a realização de um projeto idêntico numa outra estação. As variações constantes de caudal influente verificaram-se, por vezes, inconvenientes nas conclusões finais e, por isso, realizar os mesmos testes numa ETAR com tanque de equalização permitiria homogeneizar todas as conclusões tiradas. É também sabido, que as diferentes ETARs recebem e tratam influentes com características diferentes. Desta forma, seria também promissor perceber a versatilidade destas sondas: se apenas estão formatadas, direcionadas e optimizadas para um tipo de tratamento ou se se adaptam em situações diferentes.

Associado às emissões de  $N_2O$ , seria também interessante realizarem-se estudos microbianos que tenham em vista perceber quais os genes das bactérias responsáveis pela formação deste gás. Desta forma, tornaria-se possível minimizar as emissões para a atmosfera e assim reduzir a pegada ecológica das ETARs.

## 6. Referências

- Decreto-lei nº 236/98 de 1 de Agosto. *Diário da República nº 176/98 - I Série A*. Lisboa: Ministério do Ambiente
- Ahn, J. H., Kim, S., Park, H., Rahm, B., Pagilla, K., & Chandran, K. (2010). N<sub>2</sub>O emissions from activated sludge processes, 2008-2009: Results of a national monitoring survey in the united states. *Environmental Science and Technology*, 44(12), 4505–4511.
- Ahn, Y. H. (2006). Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: A review. *Process Biochemistry*, 41(8), 1709–1721.
- Ali, T. U., Ahmed, Z., & Kim, D. J. (2014). Estimation of N<sub>2</sub>O emission during wastewater nitrification with activated sludge: Effect of ammonium and nitrite concentration by regression analysis. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 2574–2579.
- Alzate Marin, J. C., Caravelli, A. H., & Zaritzky, N. E. (2016). Nitrification and aerobic denitrification in anoxic-aerobic sequencing batch reactor. *Bioresource Technology*, 200, 380–387.
- Appels, L., Baeyens, J., Degreè, J., & Dewil, R. (2008). Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34(6), 755–781.
- artICA4nr | Replication of the art-ICA controllers. (n.d.). Retirado de: <http://artica4nr.eu/>
- Bao, Z., Sun, S., & Sun, D. (2016). Assessment of greenhouse gas emission from A/O and SBR wastewater treatment plants in Beijing, China. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 108, 108–114.
- Daelman, M. R. J., Van Voorthuizen, E. M., Van Dongen, L. G. J. M., Volcke, E. I. P., & Van Loosdrecht, M. C. M. (2013). Methane and nitrous oxide emissions from municipal wastewater treatment - Results from a long-term study. *Water Science and Technology*, 67(10), 2350–2355.
- Daelman, M. R. J., van Voorthuizen, E. M., van Dongen, U. G. J. M., Volcke, E. I. P., & van Loosdrecht, M. C. M. (2015). Seasonal and diurnal variability of N<sub>2</sub>O emissions from a full-scale municipal wastewater treatment plant. *The Science of the Total Environment*, 536, 1–11.
- Jia, W., Liang, S., Zhang, J., Ngo, H. H., Guo, W., Yan, Y., & Zou, Y. (2013). Nitrous oxide emission in low-oxygen simultaneous nitrification and denitrification process: Sources and mechanisms. *Bioresource Technology*, 136, 444–451.
- Kampschreur, M. J., Temmink, H., Kleerebezem, R., Jetten, M. S. M., & van Loosdrecht, M. C. M. (2009). Nitrous oxide emission during wastewater treatment. *Water Research*, 43(17), 4093–4103.

- Kong, Q., Wang, Z.-B., Niu, P.-F., & Miao, M.-S. (2016). Greenhouse gas emission and microbial community dynamics during simultaneous nitrification and denitrification process. *Bioresource Technology*, 210, 94–100.
- Lu, J., Gavala, H. N., Skiadas, I. V., Mladenovska, Z., & Ahring, B. K. (2008). Improving anaerobic sewage sludge digestion by implementation of a hyper-thermophilic prehydrolysis step. *Journal of Environmental Management*, 88(4), 881–889.
- Maiza, M., Bengoechea, a., Grau, P., De Keyser, W., Nopens, I., Brockmann, D., ... Ayesa, E. (2013). Add control: Plant virtualization for control solutions in WWTP. *Water Science and Technology*, 68(2), 296–302.
- Marques, R., Oehmen, A., & Pijuan, M. (2014). Novel Microelectrode-Based Online System for Monitoring N<sub>2</sub>O Gas Emissions during Wastewater Treatment. *Environmental Science & Technology*, 48(21), 12816–12823.
- Marques, R., Rodriguez-Caballero, a., Oehmen, A., & Pijuan, M. (2016). Assessment of online monitoring strategies for measuring N<sub>2</sub>O emissions from full-scale wastewater treatment systems. *Water Research*, 99, 171–179.
- McCarty, P. L., Bae, J., & Kim, J. (2011). Domestic wastewater treatment as a net energy producer - can this be achieved? *Environmental Science & Technology*, 45(17), 7100–6.
- Metcalf, E., & Eddy, H. (2003). Wastewater engineering: treatment and reuse. *Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited, 4th Edition. New Delhi, India*.
- Mulas, M., Tronci, S., Corona, F., Haimi, H., Lindell, P., Heinonen, M., ... Baratti, R. (2015). Predictive control of an activated sludge process: An application to the Viikinmäki wastewater treatment plant. *Journal of Process Control*, 35, 89–100.
- Ribera-Guardia, A., Marques, R., Arangio, C., Carvalheira, M., Oehmen, A., & Pijuan, M. (2016). Distinctive denitrifying capabilities lead to different N<sub>2</sub>O production in dPAO and dGAO. *Bioresource Technology*, 219, 106–113.
- Rodriguez-Caballero, a., Aymerich, I., Marques, R., Poch, M., & Pijuan, M. (2015). Minimizing N<sub>2</sub>O emissions and carbon footprint on a full-scale activated sludge sequencing batch reactor. *Water Research*, 71, 1–10.
- Serafi, L. S., Lemos, P. C., Reis, M. a M., Requeimte, C., Unl, F. C. T., & Torre, Q. (2000). Produção de Bioplásticos por Culturas Microbianas Mistas. *Biotechnologia Microbiana*, 16–21.
- Silvestre, G., Fernández, B., & Bonmatí, a. (2015). Significance of anaerobic digestion as a source of clean energy in wastewater treatment plants. *Energy Conversion and Management*, 101, 255–262.
- Sun, S., Cheng, X., & Sun, D. (2013). Emission of N<sub>2</sub>O from a full-scale sequencing batch reactor wastewater treatment plant: Characteristics and influencing factors. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 85, 545–549.

Wastewater Testing - Hach. (n.d.). Retirado de: <http://www.hach.com/wastewater>

Zhang, F., Li, P., Chen, M., Wu, J., Zhu, N., Wu, P., ... Hu, Z. (2015). Effect of operational modes on nitrogen removal and nitrous oxide emission in the process of simultaneous nitrification and denitrification. *Chemical Engineering Journal*, 280, 549–557.





## 7. Anexo I – Concentrações de $\text{NH}_4^+$ e $\text{NO}_3^-$ no tratamento biológico

